Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

160. BAND, 5. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. MÄRZ 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 160 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Paulik, F., J. Paulik und **L. Erdey,** Der Derivatograph. II. Mitteilung. Gewichtsanalytische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeiten. Mit 2 Textabbildungen 321

Ziegler, M., O. Glemser und **A. v. Baeckmann,** Die photometrische Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributylammonium-Titan-Sulfosalicylat. Mit 3 Textabbildungen 324

Vecsernyés, L., Spektrochemische Analyse der Elektronenröhren-Kathodennickellegierungen 332

Suter, H., und **H. Hadorn,** Mikrobestimmung von Chlorid 335

Weiner, R., und **P. Boriss,** Die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. Mit 1 Textabbildung 343

Rao, B. S. Krishna, D. V. N. Sarma and **Bh. S. V. Raghava Rao,** A Rapid Method for the Separation of Tantalum from Niobium and of the Mixed Oxides from Zirconia 351

Saxena, R. S., Conductometric Studies on the Composition of Mercuric Ferricyanide Complex. With 4 Figures in the text 353

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Der Derivatograph

II. Mitteilung*

Gewichtsanalytische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeiten

Von

F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. September 1957)

Die durch Destillation durchzuführende Untersuchung von seltenen oder nur auf kostspieligem Wege herstellbaren Flüssigkeiten, von denen nur geringe Mengen zum Versuchszweck zur Verfügung stehen, stößt oft auf Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Zusammensetzung von aus mehr als zwei Bestandteilen bestehenden, z. B. ternären Flüssigkeitsgemischen ist ebenfalls eine schwer zu lösende Aufgabe, da die üblichen physikalischen Methoden (Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Refraktionsmessung) dabei nicht zum Ziel führen und in den meisten Fällen die einzelnen Komponenten durch chemische Analyse bestimmt werden müssen.

Zur schnellen und genauen Lösung solcher Aufgaben haben wir eine gewichtsanalytische Mikrodestillationsmethode ausgearbeitet, die auf der indirekten und kontinuierlichen Gewichtsmessung der verdampfenden Flüssigkeit mit Hilfe einer Thermowaage beruht.

Auf ähnlichem Prinzip beruhende Vorrichtungen sind bereits bekannt. Mit der Ausarbeitung unserer Meßmethode beabsichtigten wir, das Anwendungsgebiet unseres in der I. Mitteilung* ausführlich beschriebenen Derivatographs auch auf die gravimetrische Bestimmung von Flüssigkeiten durch Destillation auszudehnen. Unter Ausnutzung der prinzipiellen und strukturellen Vorteile des Geräts sollte die Genauigkeit der Temperaturmessung des Destillationsverfahrens gesteigert werden. Neben der Messung der Gewichtsänderung sollte auch die Bestimmung von deren Geschwindigkeit ermöglicht werden und zur Registrierung der Meßergebnisse sollte eine automatische Methode angewendet werden, die die temperaturrichtige Auswertung der Thermogramme gestattet.

---

* I. Mitteilung: diese Z. **160**, 241 (1958).

Beschreibung des Apparates

Der zur Aufnahme der Probe dienende Tiegel des in der ersten Mitteilung beschriebenen Derivatographs wurde durch das in Abb. 1 dargestellte Destillationsgefäßchen ersetzt und ein kleiner elektrischer Heizkörper im Ofenraum wurde an das Gestell befestigt.

Da sich das Destillationsgefäßchen (*1*) mittels des mit Doppelbohrung versehenen Porzellanstabes (*6*) auf den Waagebalken stützt, kann man das Gewicht der durch Öffnung (*7*) verdampfenden Flüssigkeit kontinuierlich messen. Gleichzeitig wird mit Hilfe des in den Porzellanstab (*6*) eingeführten Thermoelementes (*8*) und eines Galvanometers auch die Temperatur der entweichenden Dämpfe gemessen.

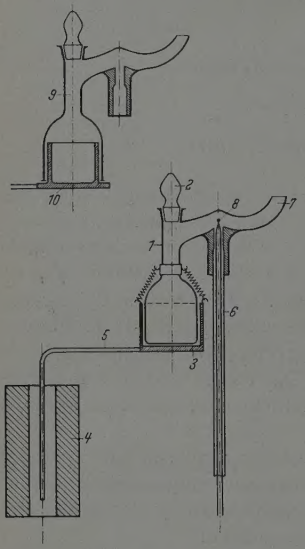

Abb. 1. Destillationsvorrichtung zum Derivatograph

Das Erhitzen der Flüssigkeit machte anfangs einige Schwierigkeit, da man nicht einfach mit einem elektrischen Ofen erhitzen konnte. Die entweichenden Dämpfe hätten sich an der Wand des notwendigerweise heißeren Destillationsgefäßes überhitzt, wodurch die beabsichtigte Messung der Gleichgewichtstemperatur des Flüssigkeit-Dampfsystems nicht durchzuführen gewesen wäre.

Diese Schwierigkeit wurde folgendermaßen beseitigt: Es wurde aus Glas ein Destillieraufsatz (*9*) verfertigt, welcher dicht auf einen aus Edelmetall hergestellten kelchförmigen Tiegel (*10*) paßte. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in den Tiegel gebracht. Die Hitze wurde durch die dünne Auslaufzunge (*5*) des Tiegels von dem kleinen elektrischen Heizkörper (*4*) zur Flüssigkeit geleitet. Dieser Heizkörper wurde etwas entfernt von der Apparatur aufgestellt, um dadurch zu vermeiden, daß der von ihm emporsteigende Luftstrom auf das Destillationsgefäß eine Hebewirkung ausübt. Das auf Abb. 1 ersichtliche Destillationsgefäß Nr. 1 kann ebenfalls zur Durchführung der Untersuchungen herangezogen werden. Hier wird die zu untersuchende Flüssigkeit in das Destillationsgefäß gebracht; den unteren Teil dieses Destillationsgefäßes umfängt ein dem vorerwähnten Tiegel ähnlicher Metallkelch (*3*), wodurch die Flüssigkeit nur indirekt erhitzt wird.

Die ganze Einrichtung wird mit einem elektrischen Ofen überdeckt und der Heizstrom sowohl des Heizkörpers (*4*) als auch des Ofens so reguliert, daß die Temperatur der das Destillationsgefäß umgebenden Luft immer um einige Grade niedriger ist als die der entweichenden Dämpfe. Dadurch wird die Überhitzung der Dämpfe verhindert, es erfolgt im Gegenteil eine geringfügige Dephlegmation und das Thermoelement mißt kontinuierlich die Gleichgewichtstemperatur des Systems Flüssigkeit—Dampf.

Gleichzeitig mit der Messung der Gewichtsänderung und der Temperatur kann auch immer die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung bestimmt werden. Die automatische Registrierung der Meßergebnisse erfolgt auf die im ersten Teil unserer Mitteilung erörterte Weise.

Diskussion

Die Anwendung der gewichtsanalytischen Destillationsmethode ist im allgemeinen deswegen vorteilhaft, weil die Untersuchung mit Probemengen von einigen Zehntelgrammen genau durchgeführt werden kann. Der Derivatograph bewährte sich mit den angeführten kleinen Umgestaltungen auch bei der Durchführung derartiger Untersuchungen gut. Im Laufe unserer Versuche erwies sich, daß die Bestimmung der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung ebenfalls wünschenswert ist, ebenso wie bei thermischen Untersuchungen fester Substanzen, da die derivierte Kurve über den ganzen Verlauf der Destillation ein anschauliches Bild liefert und sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Auswertung der Grundkurve wertvolle Anhaltspunkte gibt.

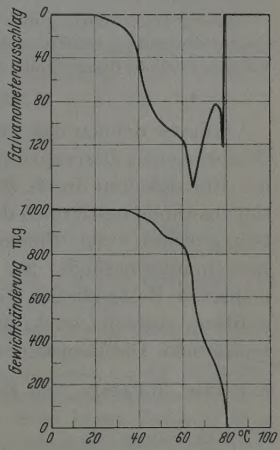

Abb. 2. Derivatographische Untersuchung eines Gemisches aus Benzol, Äthanol und Wasser. Einwaage: Benzol 39,0%; Äthanol 50,7%; Wasser 10,3%. Gefunden: Benzol 36,5%; Äthanol 52,9%; Wasser 10,6%

Die im ersten Teil der Mitteilung erörterte Art der automatischen Registrierung ermöglicht die temperaturrichtige Auswertung der Kurven, wodurch sich die Genauigkeit der Meßergebnisse erheblich erhöht.

Versuche haben bewiesen, daß die angeführte Heizungsart die Bestimmung der tatsächlichen Gleichgewichtstemperatur ermöglicht. Dies hat zur Folge, daß in diesem Falle aus dem Verlauf der Kurven auch die quantitative Zusammensetzung von aus mehreren Komponenten bestehenden Flüssigkeitsgemischen bestimmt werden kann. Abb. 2 stellt die Ergebnisse der Untersuchung eines aus *Benzol, Alkohol und Wasser* bestehenden Gemisches dar.

Es ist bekannt, daß sich während der Destillation die Flüssigkeits- und die Dampfphase stets im Gleichgewicht befinden und daß zu jeder gegebenen Temperatur des Dampfraumes ein bestimmtes Dampfgemisch gehört. Auf Grund dieser Tatsachen berechnen wir die Zusammensetzung des angeführten Benzol-Alkohol-Wassergemisches folgendermaßen: Mit Hilfe der Destillationskurve bestimmen wir in Temperaturabschnitten von je 5—10° C (in der Nähe des Siedepunktes von je 1—2° C) die durchschnittliche Menge der entwichenen Dämpfe, während die zu den fraglichen Gleichgewichtstemperaturen gehörende Gaszusammensetzung aus Tabellen entnommen wird. Derart findet man die Menge des in den

einzelnen Temperaturintervallen entwichenen Benzols, Alkohols und Wassers. Durch Summieren der einzelnen Daten erhält man die Zusammensetzung des ursprünglichen Flüssigkeitsgemisches. Der Wassergehalt des Gemisches ergab sich auf diese Art zu 10,6% (eingewogen 10,3%), der Benzolgehalt zu 36,5% (39,0%) und der Alkoholgehalt zu 52,9% (50,7%).

Wir untersuchten mit Hilfe unserer Destillationsmethode zahlreiche andere binäre und ternäre Flüssigkeitsgemische. Über unsere diesbezüglichen Ergebnisse werden wir in weiteren Mitteilungen berichten.

Bei der Durchführung der Versuche, vor allem aber bei der Untersuchung der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen war uns Herr S. Gál behilflich, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Verfasser dehnen das Anwendungsgebiet des in der ersten Mitteilung beschriebenen Derivatographs auf die gewichtsanalytische Bestimmung der Flüssigkeiten durch Destillation aus. Mit Hilfe ihrer Mikrodestillationsmethode bestimmen die Verfasser die tatsächlichen Gleichgewichtstemperaturen von Flüssigkeit-Dampfsystemen und empfehlen eine Berechnungsmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung aus mehreren Bestandteilen bestehender Gemische. Die verwendete Vorrichtung gestattet auch, die derivierte Kurve der Destillationskurve zu bestimmen. Die Registrierung der Meßergebnisse erfolgt automatisch.

F. Paulik, J. Paulik, Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellért tér 4 (Ungarn).

Aus dem Anorganisch-chem. Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributylammonium-Titan-Sulfosalicylat

Von

Max Ziegler, Oskar Glemser und Adolf von Baeckmann

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1957)

Unter den Ionen der Übergangsmetalle reagieren auch solche, deren Oxyde amphoteren Charakter haben, mit Oxycarbonsäuren, z. B. Sulfosalicylsäure, unter Komplexsalzbildung. Hierzu gehören Molybdän, Wolfram, Vanadium, Uran und Titan. Die Verbindungen dieser Metalle mit Sulfosalicylsäure werden nach Zusatz von substituierten Phosphonium-, bzw. Arsoniumsalzen[5] oder substituierten Ammoniumsalzen[6] in den verschiedensten organischen Solventien löslich*. Titanylsalz läßt sich

* Hierüber wird später berichtet werden.

nun, weil es nach Zusatz von Sulfosalicylsäure und Tetraphenylarsoniumsalz, z. B. mit Chloroform, aus der wäßrigen Lösung als gelb gefärbte Verbindung extrahiert werden kann, in empfindlicher und spezifischer Reaktion nachweisen[8].

Die Gelbfärbung der Titan-Sulfosalicylsäure ist bereits zur photometrischen Bestimmung dieses Elementes benutzt worden[7] und eignet sich zur Bestimmung in Stahl[3] und Reinaluminium[1].

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß sich die Bestimmung von Eisen(III)-salzen[9] durch Extraktion unter Gebrauch von komplexbildenden Reagentien erheblich spezifischer führen läßt als durch photometrische Messung in wäßriger Lösung. Dieser systematisch verfolgte Gesichtspunkt läßt insbesondere durch die Benutzung von Tributylammoniumsalz als extraktionsförderndem Mittel auch für die photometrische Bestimmung von Titan Vorteile erwarten.

Benutzte Reagentien

1. 20%ige Lösung von Sulfosalicylsäure (p. a. Merck).

2. Acetatpuffer für p_H 4,0—4,1: 100 g Natriumacetat p. a. + 200 ml Eisessig p. a. in 750 ml Wasser gelöst.

3. 50%ige Lösung von Tri-n-butylammoniumacetat. Sie wird hergestellt aus 100 ml Tri-n-butylamin, 170 ml Eisessig p. a. und 270 ml Wasser.

Man nimmt die Neutralisation jedoch stufenweise vor, derart, daß man die benötigten 100 ml Amin mit 100 ml Wasser sowie 15 g Aktivkohle p. a. Merck vermischt und unter Kühlung und kräftigem Schütteln zunächst nur mit 50 ml Eisessig umsetzt. Das weitere Wasser und die Säure werden in zwei Partien unter Umschütteln zugesetzt. Partie 2: 100 ml Wasser und 50 ml Säure; Partie 3: 70 ml Wasser und 70 ml Säure. Man schüttelt 15 min lang tüchtig und filtriert die Kohle ab. Nach Zusatz von weiteren 15 g Aktivkohle schüttelt man 10 min lang und filtriert hernach. Die so erhaltene, praktische farblose Lösung ist in dunklen Flaschen lange Zeit unverändert haltbar. Eine stufenweise Neutralisation ist deshalb notwendig, weil bei der Umsetzung in einem Arbeitsgang stärkere Gelb- bis Braunfärbungen auftreten, die mit Aktivkohle nur schwer entfernbar sind. Das benutzte Tri-n-Butylamin* muß durch Vakuumdestillation gereinigt werden und farblos sein.

4. Chloroform p. a. Merck Nr. 2445 (Alkohol-Gehalt etwa 1%).

Titanylsulfat-Standardlösung

Trockenes TiO_2 wird durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Man löst den Schmelzkuchen in der Kälte in schwefelsäurehaltigem Wasser. Die von uns benutzten Lösungen enthielten Titan in der Größenordnung von 2 μg Ti/ml.

Die Messung des Absorptionsspektrums

In einem birnenförmigen Schütteltrichter mit kurzem Rohransatz werden folgende Lösungen gemischt:

---

* Erhältlich bei der Fa. Dr. Th. Schuchardt/München. Es ist auch fertiges Tributylammoniumacetat, welches für die Ausführung dieser Bestimmung verwendbar ist, lieferbar.

Titanylsulfatlösung
2 ml 20%ige Sulfosalicylsäurelösung
Wasser bis zum Volumen von etwa 50 ml
10 ml Pufferlösung
5 ml Tributylammoniumacetatlösung.

Danach wird mit 5 ml Chloroform durch etwa 1 min langes kräftiges Schütteln extrahiert. Nach 10—15 min langem Absitzen — die wäßrige Phase klärt sich schnell bei Zusatz von etwas Wasser — trennt man das Chloroform ab, gibt in den Trichter 2,5 ml Tributylammoniumacetat und schüttelt erneut mit 3 ml Chloroform aus. Das Volumen der nichtwäßrigen Phase wird auf 10 ml gebracht.

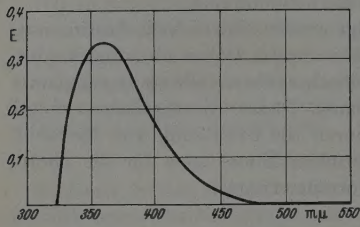

Abb. 1. Spektrum des Tributylammonium-Titan-Sulfosalicylats in Chloroform

Die Abb. 1 zeigt das Spektrum der Gelbfärbung bei erfolgter Messung gegen eine Blindausschüttelung. Es ähnelt weitgehend dem Spektrum der Titanylsulfosalicylsäure in wäßriger Lösung[4]. Hier wie dort liegt das Absorptionsmaximun bei 356 mμ.

Die Abhängigkeit der Reaktion vom p_H-Wert

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie oben wurde die Abhängigkeit der Extrahierbarkeit vom p_H-Wert der wäßrigen Phase untersucht. Es wurde jedoch zweimal, mit 10 und 8 ml Chloroform, ausgeschüttelt. Das Volumen der nichtwäßrigen Phase wurde auf 20 ml gebracht. Die jeweils erforderlichen p_H-Werte wurden mit Schwefelsäure oder mit Natronlauge eingestellt und mit der Glaselektrode gemessen. Es zeigte sich, daß durch einmaliges Ausschütteln im Bereich p_H 2,4—4,1 etwa 98% des Titans — gemessen an der Gelbfärbung — extrahiert wurden und bei zweimaligem Ausschütteln über 99,8%* davon. Die Abb. 2 zeigt die erhaltene p_H-Extinktionskurve der nichtwäßrigen Phase bei einmaliger Extraktion. Aus ihr ist zu entnehmen, daß im p_H-Gebiet 2,4—4,0 die Messung mit genügender Genauigkeit durchführbar ist.

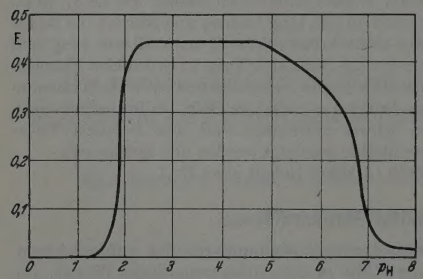

Abb. 2. Abhängigkeit der Färbung vom p_H-Wert

* Die Abtrennung des Titans von anderen Metallen nach diesem Verfahren wird z. Zt. bearbeitet.

Die Aufstellung der Eichkurve

Im Hinblick auf die Tatsache, daß eine Messung bei 356 mμ nicht mit allen Photometern durchführbar ist, ist die Eichkurve durch Messung bei 400 mμ aufgestellt worden. Es wird zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Messung bei der genannten Wellenlänge hat sich für die quantitative Bestimmung als besonders brauchbar erwiesen, insbesondere auch deshalb, weil bei niedrigeren Wellenlängen durch die Anwesenheit von größeren Mengen an Fremdionen Störungen auftreten können. Die Abb. 3 zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

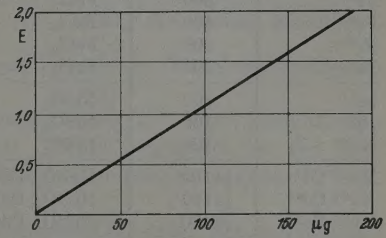

Abb. 3. Eichkurve für die Titanbestimmung. Extraktionsvolumen 20 ml; Schichtlänge 10 mm, Wellenlänge 400 mμ

Die Untersuchung des Einflusses von Fremdionen

Eisen(III)-salze liefern mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung rotviolette Färbungen[2], die auch im Bereich von 350—450 mμ beträchtlich störende Extinktionen zeigen. Man muß deshalb das Fe^{3+} - zu Fe^{2+}-Ion reduzieren*. Natriumthiosulfat eignet sich bei Gegenwart geringer Mengen Kupfersalz zwar hierzu, jedoch kann die gleichzeitig im sauren Gebiet erfolgende Schwefelabscheidung störend wirken. Deshalb und zum Zwecke einer möglichst vollständigen Reaktion wird am besten ein Gemisch von Natriumthiosulfat und Natriumhydrogensulfit zur Reduktion in der Hitze benutzt, wobei durch das Sulfit Schwefel gebunden wird.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung neben Eisen(III)-salzen

25 ml der sauren Probelösung, die 0,5 g Eisen als Eisen(III)-salz enthalten können, werden mit 2,5 ml Sulfosalicylsäurelösung, 3 ml 20%iger Natriumthiosulfatlösung und 10 ml 20%iger Natriumhydrogensulfitlösung vermischt. Man erhitzt solange zum Sieden, bis Entfärbung eingetreten ist, kühlt mit Wasser auf 40—50° C, setzt noch 3 ml Natriumthiosulfatlösung hinzu und kühlt die Lösung bis auf Raumtemperatur. Nach ihrer Überführung in den Schütteltrichter fügt man 20 ml Pufferlösung sowie 10 ml Tributylammoniumacetatlösung hinzu, schüttelt mit 8 ml Chloroform aus, trennt dieses ab, spült mit 2 ml Chloroform nach und schüttelt nach Zusatz von 5 ml Tributylammoniumacetat erneut mit 5 ml Chloroform aus; zum Nachspülen benutzt man weitere 2 ml. Die nichtwäßrige Phase wird alsbald beim Abtrennen durch ein kleines Cellulosefilter (Stopffilter aus Filterflockenmasse in kleinem Trichter) filtriert und schließlich auf 20 ml aufgefüllt. Man mißt bei 400 mμ gegen die Blindausschüttelung der Reagentien. In der Tab. 1 (S. 328) sind auf diese Weise erzielte Werte bei der Bestimmung neben 0,5 g Fe^{3+} [zugesetzt als Eisen(III)-chlorid] mitgeteilt.

* Bis zu Mengenverhältnissen Ti : Fe = 1 : 50 braucht nicht reduziert zu werden.

Tabelle 1

Fremdion	Menge mg	zugesetzt als	µg Titan gegeben	µg Titan gefunden*
Fe^{3+}	500	$FeCl_3$	20,0	20,0
Fe^{3+}	500	$FeCl_3$	40,0	39,6
Fe^{3+}	500	$FeCl_3$	80,0	79,8
Fe^{3+}	500	$FeCl_3$	120,0	120,0
Fe^{3+}	500	$FeCl_3$	140,0	139,6
Ni^{2+}	100	$NiSO_4$	20,0	20,0
Ni^{2+}	100	$NiSO_4$	40,0	40,0
Ni^{2+}	100	$NiSO_4$	80,0	80,6
Mn^{2+} Cd^{2+}	je 100	$MnSO_4$, $CdCl_2$	40,0	40,4
Mn^{2+} Cd^{2+}	je 100	$MnSO_4$, $CdCl_2$	51,0	50,0
Mn^{2+} Cd^{2+}	je 100	$MnSO_4$, $CdCl_2$	50,0	49,6
Cr^{3+}	100	$CrCl_3$	50,0	49,0
Cr^{3+}	500	$CrCl_3$	50,0	50,6
Cr^{3+}	1000	$CrCl_3$	50,0	50,0
Al^{3+}	250	$AlCl_3$ (salzsaure Lösung)	40,0	39,8
Al^{3+}	1000	$AlCl_3$ (salzsaure Lösung)	40,0	39,6
Al^{3+}	1000	$AlCl_3$ (salzsaure Lösung)	20,0	19,8
Co^{2+}	120	$CoCl_2$	20,0	20,2
Co^{2+}	120	$CoCl_2$	40,0	40,0
Co^{2+}	120	$CoCl_2$	50,0	49,6
Ca^{2+}	100	$CaCl_2$	40,0	40,8
Ca^{2+}	100	$CaCl_2$	50,0	50,2
Ca^{2+}	100	$CaCl_2$	100,0	99,6
Cu^{2+}	200	$CuCl_2$	40,0	40,2
Cu^{2+}	200	$CuCl_2$	40,0	40,6
VO^{2+}	2 (V)	$VOSO_4$	40,0	40,6
VO^{2+}	2 (V)	$VOSO_4$	40,0	39,6
VO^{2+}	2 (V)	$VOSO_4$	50,0	50,8
VO^{2+}	2 (V)	$VOSO_4$	100,0	101,0
Pb^{2+}	10	$Pb(NO_3)_2$	40,0	39,8
Pb^{2+}	100	$Pb(NO_3)_2$	100,0	99,0
Pb^{2+}	100	$Pb(NO_3)_2$	50,0	50,0
MoO_4^{2-}	2 (Mo)	Natriummolybdat	50,0	50,4
MoO_4^{2-}	2 (Mo)	Natriummolybdat	52,0	52,4
MoO_4^{2-}	2 (Mo)	Natriummolybdat	52,0	52,8
PO_4^{3-}	20 (P)	H_3PO_4	40,0	39,6
PO_4^{3-}	20 (P)	H_3PO_4	50,0	50,0
PO_4^{3-}	20 (P)	H_3PO_4	100,0	99,0
F^-	50	KF	40,0	38,0
F^-	100	KF	40,0	39,0

* Die benutzte Eichkurve erlaubt für den Bereich bis 120 µg Ti im Format Din A 3 eine Ablesegenauigkeit von 0,2 µg Ti.

Nickel(II)-salze (angewandt als $NiSO_4$) bereiteten bei der Titanbestimmung keine besonderen Störungen. Es wurde zweimal ausgeschüttelt. Die Reagenszusätze waren hierbei folgende:

Ausschüttelung 1:
5 ml Sulfosalicylsäure, 10 ml Puffer, 10 ml T.B.A.-Acetat, 10 ml $CHCl_3$.

Ausschüttelung 2: . . . 5 ml T.B.A.-Acetat, 5 ml $CHCl_3$.

Es sind neben 100 mg Nickel gut brauchbare Titanbestimmungen ausführbar (siehe Tab. 1).

Kobalt(II)-salze (angewandt als $CoCl_2$). Neben Co^{2+}-Ionen kann analog gearbeitet werden, wie im Abschnitt „Nickel" angegeben ist. Bei Anwesenheit von 120 mg Kobalt sind Titanbestimmungen mit gutem Erfolg durchführbar (siehe Tab. 1).

Mangan(II)-, Chrom(III)- und Cadmium(II)-salze. Bei Anwendung der gleichen Arbeitsweise, wie oben mitgeteilt, treten keine Störungen auf (siehe Tab. 1).

Aluminiumsalze stören die Bestimmung ebenfalls nicht, sofern bei der Anwendung größerer Aluminiumchloridmengen eine hinreichend große Menge Pufferlösung benutzt wird (bei 1 g Al^{3+} 50 ml Pufferlösung).

Calcium- und Kupfer(II)-salze haben keinen größeren Einfluß auf die Bestimmung (siehe Tab. 1).

Vanadylsalze werden nach dem Zusatz der Reagentien mit Chloroform, wie eingangs erwähnt, extrahiert. Diese Tatsache beeinflußt die Messung, jedoch stören 2 mg Vanadium die Bestimmung nicht (Tab. 1).

Bleisalze stören die Bestimmung des Titans nicht. Eine beim Zusatz der Reagentien auftretende Trübung braucht nicht abfiltriert zu werden und beeinträchtigt die Extraktion nicht.

Wismutsalze hydrolysieren bei den p_H-Werten des in Frage kommenden Meßbereichs und können durch Filtration entfernt werden, ohne daß die Messung ausschlaggebend beeinflußt wird.

Wolframate werden, sofern in größeren Mengen vorliegend, am besten durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Wolframsäure abgeschieden.

Molybdate liefern mit den Reagentien eine Gelbfärbung, die extrahierbar ist. Thioglykolsäure reagiert mit Molybdaten in empfindlicher Farbreaktion unter Ausbildung einer Gelbfärbung[4]. Durch Zusatz von Tributylammoniumsalz wird diese Färbung mit verschiedenen organischen Solventien extrahierbar*. Auf diese Weise kann Molybdän durch Extraktion mit Methylenchlorid sowie Chloroform quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt werden.

Bei Gegenwart von Eisen(III)-salzen und Molybdat nimmt man die Bestimmung des Titans in folgender Weise vor:

---

* Die analytische Anwendung dieser Reaktion wird z. Zt. bearbeitet.

Die deutlich saure Probelösung (p_H 1—2) wird mit 3 ml Natriumthiosulfatlösung sowie 10 ml Natriumhydrogensulfitlösung vermischt, dann reduziert man das Eisen(III)-salz wie oben angegeben, fügt nach dem Abkühlen 5 ml 4%ige wäßrige Thioglykolsäure hinzu und schüttelt 2mal mit je 10 ml Methylenchlorid und einmal mit 10 ml Chloroform aus. Diese nichtwäßrigen Phasen enthalten das Molybdän und können verworfen werden. Zwecks nachfolgender Bestimmung des Titans gibt man zur wäßrigen Phase 5 ml Sulfosalicylsäurelösung, puffert mit Natriumacetat auf den p_H-Wert von etwa 3,5—4 ab, setzt 10 ml Tributylammoniumacetatlösung hinzu, extrahiert mit 8 ml Chloroform und trennt dieses ab. Nach erneutem Zusatz von 5 ml Tributylammoniumacetatlösung extrahiert man mit 6 ml Chloroform, trennt auch dieses ab und spült mit 4—5 ml weiterem Chloroform nach. Die vereinigten Extrakte werden auf 20 ml aufgefüllt und bei 400 mμ gemessen. In der Tab. 1 (S. 328) sind Werte für die Titanbestimmungen mitgeteilt, die auf diese Weise ermittelt worden sind*.

Phosphorsäure bzw. Phosphate maskieren die Reaktion des Titans mit der Sulfosalicylsäure erst, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind, sofern man Calchiumchlorid zur Bindung der Phosphationen benutzt. Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, stören 20 mg Phosphor (als Phosphorsäure zugesetzt) die Bestimmung nicht, wenn man nach dem Puffern mit Natriumacetat 100 mg $CaCl_2$ hinzufügt.

Flußsäure bzw. Fluoride stören die Reaktion. Jedoch ist es möglich, durch Calciumchlorid und geringe Mengen an Eisen(III)-salzen eine Maskierung zu erreichen. Die Tab. 1 gibt Werte für die Titanbestimmung bei Anwesenheit bis zu 100 mg Kaliumfluorid. Dabei wurden zur Maskierung des Fluorids 500 mg $CaCl_2$ (trocken) sowie 1 mg Eisen als Eisen(III)-chlorid benutzt. Das Eisen(III)-salz bindet hierbei die geringen Mengen an Fluorid, die durch das Calciumsalz allein nicht maskiert werden.

Die Möglichkeit der Bestimmung des Titans in Gegenwart von Fluoridionen bringt das zeitraubende Abrauchen mit Schwefelsäure gänzlich oder bei Vorliegen großer Mengen von Fluoriden nach einem Flußsäureaufschluß teilweise in Fortfall.

Die Anwendbarkeit der Methode wurde ferner an Hand von Substanzgemischen bzw. Modell-Lösungen (s. S. 331) erprobt**.

Die Modellösung 3 entspricht in ihrer Zusammensetzung etwa der Lösung eines Chromnickelstahls mit einem Titangehalt von 0,0075% Ti.

Die Lösungen wurden nach dem Eindampfen und einmaligem Abrauchen mit Schwefelsäure mit $^1/_2$ bis 1 ml konz. Schwefelsäure und etwa 50 ml Wasser aufgenommen***. Es wurde mit je 2—5 ml 20%iger Natriumthiosulfatlösung und 20%iger Natriumhydrogensulfitlösung zwecks Reduktion des Eisen(III)-salzes erhitzt. Im Falle des Vorliegens von Molybdän wurde dieses unter Benutzung von Thioglykolsäure extrahiert. Nach Zusatz von Sulfosalicylsäurelösung und Abpuffern mit

* Bei Ausgangsverhältnissen Ti:Mo = 1:1 ist keine extraktive Abtrennung des Molybdäns notwendig.

** Über die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung verschiedenartiger techn. Produkte und zu Reinheitsuntersuchungen wird in Kürze berichtet.

*** Von Ungelöstem ($PbSO_4$, basisches Wismutsalz usw.) wurde abfiltriert.

Natriumacetat wurde alsdann unter zweimaligem Zusatz von Tributylammoniumacetat zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt und mit wenig Chloroform nachgespült.

Modell-Lösung 1

20 mg Na	als Na_2CO_3
20 mg K	als K_2CO_3
20 mg NH_4	als $(NH_4)_2CO_3$
20 mg Mg	als $MgCl_2$
20 mg Ca	als $CaCl_2$
20 mg Sr	als $SrCl_2$
20 mg Ba	als $BaCl_2$
20 mg Co	als $CoCl_2$
20 mg Ni	als $NiSO_4$
20 mg Zn	als $ZnCl_2$
20 mg Mn	als $MnSO_4$
20 mg Al	als $AlCl_3$
20 mg Fe	als $FeCl_3$
20 mg Cr	als $CrCl_3$
20 mg Hg	als $HgCl_2$
20 mg Cu	als $CuCl_2$
20 mg Bi	als $Bi(NO_3)_3$
20 mg Cd	als $CdCl_2$

zugesetzt 40,0 μg Titan
gefunden 40,4 μg Titan.

Modell-Lösung 2

2 mg Mo	als Natriummolybdat
10 mg As	als As_2O_3
10 mg Sb	als $SbCl_3$
10 mg Sn	als $SnCl_2$
100 mg Fe	als $FeCl_3$
100 mg Ca	als $CaCl_2$
2 mg W	als Natriumwolframat
10 mg Pb	als Bleiacetat
10 mg Ag	als $AgNO_3$
2 mg V	als Natriumvanadat
5 mg F	als KF

zugesetzt 40,0 μg Titan
gefunden 40,6 μg Titan.

Modell-Lösung 3

400 mg Fe	als $FeCl_3$
50 mg Ni	als $NiSO_4$
50 mg Cr	als $CrCl_3$
2,5 mg Mn	als $MnSO_4$

zugesetzt 37,0 μg Titan
gefunden 37,4 μg Titan.

Zusammenfassung

Die photometrische Bestimmung von Titan durch Extraktion als Tributylammonium-Titan-Sulfosalicylat mittels Chloroform erlaubt die Bestimmung von Titanmengen ab 10 μg Ti bei Verdünnungen von 1:10000000 mit guter photometrischer Genauigkeit. Titan kann bei folgenden Verhältnissen (s. Tab. 2) Ti:Fremdionen bestimmt werden:

Tabelle 2

Fremdion	Ionen-Verhältnis		Fremdion	Ionen-Verhältnis	
	Titan	Fremdion		Titan	Fremdion
Fe^{3+}	1	12000 (Reduktion)	Cu^{2+}	1	5000
Ni^{2+}	1	5000	VO^{2+}	1	40
Co^{2+}	1	6000	Pb^{2+}	1	1000
Mn^{2+}	1	2500	MoO_4^{2-}	1	50 (Extraktive
Cr^{3+}	1	20000			Trennung)
Cd^{2+}	1	2500	PO_4^{3-}	1	1000 (Maskierung)
Al^{3+}	1	50000	F^-	1	5000 (Maskierung)
Ca^{2+}	1	2500			

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, danken wir für Unterstützung.

Literatur

[1] Ginsberg, H.: Leichtmetallanalyse, Berlin: Walter de Gruyter 1955, S. 59, 127. — [2] Kennard, M., and C. R. Johnson: Proc. Trans. Texas Acad. Sci. **27**, 45 (1944); vgl. diese Z. **129**, 180 (1949). — [3] Saarni, K., and S. Suikkanen: diese Z. **143**, 112 (1954). — [4] Will III, F., and J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **25**, 1363 (1953); vgl. diese Z. **145**, 225 (1955). — [5] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 522 (1956). — [6] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 620 (1956). — [7] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **139**, 92 (1953). — [8] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **157**, 17 (1957). — [9] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: diese Z. **154**, 81, 170 (1957).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Budapest

Spektrochemische Analyse der Elektronenröhren-Kathodennickellegierungen

Von

L. Vecsernyés

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

Im Zusammenhang mit den Entwicklungsarbeiten bezüglich der Kathodennickellegierungen für Elektronenröhren in unserem Institut, hat sich die rasche und genaue Analyse der Kathodennickellegierungen als nötig erwiesen. Auf Grund unserer Untersuchungen kann die hier mitgeteilte Methode in der Praxis leicht, einfach und ohne besondere Standards in breiten Arbeitsbereichen angewandt werden. Es handelt sich um eine quantitative spektrochemische Analysenmethode für Zn, Pb, Mg, Al, Cu, Mn, Fe, Cr und Co in Ni-Legierungen.

Die sich mit diesem Gegenstand befassenden Mitteilungen[1,4,6,7] geben nur die Bestimmung einiger Komponenten an. Die analytisch-chemischen Untersuchungen[2,5] sind im allgemeinen auch nur für die Bestimmung von 1 bis 2 Komponenten geeignet, hauptsächlich in der Form von organischen Komplexverbindungen.

Von den in der letzten Zeit veröffentlichten Methoden ist die von E. K. Jaycox u. B. E. Prescott[3] beschriebene Methode, welche die Bestimmung von Mg, Al, Cu, Mn, Fe, Cr, Co, Si und Ti umfaßt, besonders leistungsfähig. Bei dieser Methode wird das feingestückelte Metallmuster in der Bohrung der Spektralkohlenhilfselektrode analysiert. Dabei treten folgende praktische Schwierigkeiten auf: 1. Die nötige Materialmenge ist verhältnismäßig groß. 2. Es müssen spezielle Vergleichs-Standardlegierungen angewandt werden. 3. Die erwähnten Autoren benutzen höchstreine Spektralkohle (Si- und Ti-frei), welche praktisch nicht überall zur Verfügung steht.

Demgegenüber ist die im Folgenden zu beschreibende spektrochemische Methode eine Tropfenmethode, bei der die Ni-Legierungen in Lösung analysiert werden. Auch die Standards sind Lösungen. Mit der Tropfenmethode können Mg, Al, Cu, Mn, Fe, Cr, Co, Zn und Pb quantitativ bestimmt werden; außerdem ist es möglich W gravimetrisch zu erfassen. Die Analyse von Si und Ti kann nicht ausgeführt werden, da unsere Spektralkohle Spuren dieser Elemente enthält. Spezielle Standardlegierungen sind unnötig; die an die Spektralkohle gestellten Anforderungen sind geringer als oben angegeben und die erforderliche Materialmenge beträgt nur 2 mg. So ist es möglich, die fertigen Kathoden oder auch die Einzelteile der ausgebauten Kathoden zu analysieren. Die mit Lösungen arbeitende Tropfenmethode gibt unserer Erfahrung nach besser reproduzierbare Resultate als die Verfahren, die pulverartige oder feingestückelte Muster verwenden.

Der Arbeitsverlauf der Analyse ist folgender:

Chemische Vorbereitung. Man löst eine bekannte Menge des zu untersuchenden Metalls in Salzsäure (D 1,1) (50 ml je g Ni) und fügt dann tropfenweise Salpetersäure (D 1,4) (5 ml je g Ni) zu. Wenn das ursprüngliche Nickelmetall Wolfram enthält, fällt dieses als H_2WO_4 aus. (Die Kathodennickellegierungen enthalten praktisch max. 4% W.) Der Niederschlag wird filtriert, geglüht und als WO_3 gewogen. Mit dieser gravimetrischen W-Bestimmung verschwinden einerseits die störenden W-Linien, anderseits ist es nicht nötig, W auch spektrographisch zu bestimmen. Das Filtrat wird verdampft und in so viel 1 n Salzsäure aufgelöst, daß die Schlußkonzentration 40 g Ni/l beträgt.

Die Herstellung der Standardlösungen. Das zur Verfügung stehende reinste Nickelmetall wird nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise aufgelöst, aber das durch Eindampfen erhaltene Nickelsalz wird, anstatt in 1 n Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst. Dann werden 10% der Lösung entnommen und durch Zugabe von Natronlauge und NaOCl wird $Ni(OH)_3$ ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert und gewaschen, der ganzen Lösung beigegeben und 4—5 Std bei der Temperatur von 70—80° C gerührt; nachher wird die Lösung filtriert. Im Niederschlag befinden sich die Co- und Fe-Verunreinigungen und ein Teil des Chroms.

Die reine Lösung wird dann unter ständigem Rühren 6—8 Std zwischen der Nickelanode und Platinkathode elektrolysiert (70° C). Dabei scheidet sich das Kupfer beinahe bis zur untersten Grenze der spektralen Nachweisbarkeit aus.

Im weiteren Verlauf der Reinigung gibt man zu der etwa 1 n salzsauren Lösung Quecksilber(II)-chlorid[4] in einer Menge von 1 g/l und leitet H_2S ein, damit von dem sich ausscheidenden HgS die enthaltenen Verunreinigungen der Metalle der 2. Gruppe mitgenommen werden.

Anschließend filtriert man, verkocht H_2S, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und versetzt mit $(NH_4)_2S$-Lösung. Der jetzt ausfallende NiS-Niederschlag wird mit n Salzsäure digeriert, wobei sich die noch zurückbleibende Fe- und Mn-Verunreinigung und ein kleiner Teil des Ni(Co)-sulfids auflösen. Das zurückbleibende reine NiS wird mit Perhydrol-Essigsäure gelöst, der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltriert und die Lösung wird auf eine Konzentration von 1 n HCl und eine Nickelkonzentration von 40 g/l eingestellt.

Dieser „leeren" Nickellösung werden dann, den in Tab. 1 angegebenen Werten entsprechend, die p.a. Chloridsalze der einzelnen Komponenten beigegeben (100 g Ni/g Metall).

Tabelle 1

Zn	0,010—0,10 — 1,00%	Cr	0,001—0,01 — 0,10%
Pb	0,010—0,10 — 1,00%	Cu	0,001—0,004 — 0,020—0,10%
Al	0,010—0,10 — 1,00%	Fe	0,001—0,010 — 0,10 —1,00%
Mg	0,001—0,01 — 0,10%	Mn	0,001—0,004 — 0,020—0,10%
Co	0,010—0,10 — 1,00%		

Spektrographische Arbeitsmethode. Die Erregungsbedingungen wurden, mit dem Feußnerschen Hochspannungsfunken, dem Gleichstrombogen, dem Wechselstrombogen, und mit dem Wechselstrom-Abreißbogen studiert. Es konnte festgestellt werden, daß die besten Resultate, mit Wechselstrom-Abreißbogenerregung und mit Agfa Spektralplatte, Blau-Rapid erreicht wurden.

Die Genauigkeit der Methode ist $\pm$ 5%.

Die Dosierung der Ni-Lösung erfolgte tropfenweise mit Hilfe einer Platinendrahtschlinge.

Technische Daten.

Platinendrahtdurchmesser: 0,6 mm

Spektralkohle: Durchmesser 6 mm, mit einer flachen Endfläche.

Spektrograph: Quarzspektrograph, mittlerer Dispersion, Typ: ISP 22, versehen mit einem Zeisschen 3-Stufenfilter.

Anregung: Pfeilstickerscher Wechselstrom-Abreißbogen, Stromstärke: 6—7 A.

Elektrodenentfernung: 2 mm.

Exposition: Bei geschlossenem Schlitz „Vorbogen" von 1 min, dann Exposition 90 sec, dazwischen werden 18 Tropfen Nickellösung mit der Platinenschlinge aufgetragen.

Platte: Agfa Spektralplatte, Blau-Rapid.

Entwicklung: Metol-Hydrochinon-Pottasche (4 min).

Photometrierung: Mikrophotometer MF 2.

Auswertung der Spektralplatten. Bei der Auswahl der Linienpaare erweisen sich die in Tab. 2 angegebenen Analysenlinien als die günstigsten:

Tabelle 2

				Untere Grenze der Messung %				Untere Grenze der Messung %
Zn	3075,9 3302,6—9	Ni	3031,87	0,010	Cu	3247,54 3274,0	Ni 3048,46 3271,12	0,001
Pb	2833,1	Ni	2968,7 2821,3	0,010	Mn	2949,2 2801,0	Ni 2968,7 2821,3	0,001
Mg	2779,8 2852,1	Ni	2821,3 2968,7 3031,87	0,001	Fe Co Cr	2966,9 2407,25 4254,35 4274,8	Ni 2968,7 Ni 2401,84 Ni 4295,90	0,001 0,010 0,001
Al	3082,2 3092,7	Ni	3031,87	0,001				

Die Analysenlinien fallen praktisch in den Bereich von 2780—3300 Å. Durch die geeignete Auswahl der Linien kann erreicht werden, daß diese bei den untersuchten Konzentrationen auf den graden Abschnitt der Schwärzungskurve fallen. So ist bei der Errechnung der Schwärzungswerte bzw. der Schwärzungsunterschiede die Kurventransformation und die Korrektion der Grundstrahlung unnötig.

Zusammenfassung

Mit der hier mitgeteilten spektrochemischen Methode können die im Kathodennickel enthaltenen Metalle Zn, Pb, Al, Mg, Mn, Fe, Cu, Cr und Co in einem Bereich von 0,001—1,0% bestimmt werden.

Die Methode ermöglicht die Anyalse der einzelnen Teile von Miniatüren und Normalkathoden. Die nötige Materialmenge ist 2 mg.

Die Bestimmung erfolgt mit der Lösungstropfen-Methode mit Spektralkohlen-Hilfselektroden. Die Eichung der Systems erfolgt mit synthetischen Standardlösungen.

Die Genauigkeit der Methode ist $\pm$ 5%.

Literatur

[1] Čůta, F., u. K. Rauscher: Chem. Listy, **48**, 1616 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 180 (1955); vgl. diese Z. **148**, 281 (1955/56). — [2] Eckert, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — [3] Jaycox, E. K., and B. E. Prescott: Analyt. Chemistry **28**, 1544 (1956); vgl. diese Z. **158**, 66 (1957). — [4] Nielsch, W.: Metall **7**, 513 (1953); vgl. diese Z. **142**, 210 (1954). — [5] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel: diese Z. **147**, 417 (1955). — [6] Vallantin, B., u. R. Hervé: XIV. Congrès du G.A.M.S. 20—22 Juillet, 1951. — [7] Vituškina, I. N., u. V. L. Ginzburg: Zavodskaja Laborat. **22**, 438 (1956); vgl. diese Z. **155**, 227 (1957).

Lajos Vecsernyés, Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Távközlési Kutató Intézet, Budapest IV, Váci ut 77 (Ungarn)

Aus dem chemischen Laboratorium des Verbandes Schweizer Konsumvereine (V.S.K.), Basel

Mikrobestimmung von Chlorid

Von

H. Suter und **H. Hadorn**

(Eingegangen am 29. Oktober 1957)

1. Einleitung

Bei der Ermittlung von Rückständen chlorierter Kohlenwasserstoffe in coffeinfreiem Kaffee müssen sehr kleine Chlormengen quantitativ erfaßt werden. Die Chlorgehalte in einwandfrei entcoffeiniertem Kaffee betragen in der Regel 3—10 mg/kg Kaffee. Die Lösungsmittelrückstände werden nach der Methode von v. Fellenberg[2] oder nach Deshusses[1] ausgetrieben, das organische Molekül wird zersetzt und das Chlor in einer Lösung absorbiert, die dann das Chlor in ionogener Form

enthält. Da aus praktischen Gründen ein Ansatz größerer Kaffeemengen ungeeignet ist, arbeitet man gewöhnlich mit 10 g Einwaage. Die erfaßbare Menge Chlor bzw. Chlorid beträgt dann nur noch etwa 30 μg bis 100 μg. In der Literatur sind keine Verfahren bekannt, wonach derartig geringe Mengen Chlorid in wäßriger Lösung genau bestimmt werden können. Die in der Praxis üblichen titrimetrischen Methoden nach Volhard u. Mohr sowie die gravimetrische Bestimmung durch Fällung und Wägung als Silberchlorid sind für unseren Zweck zu wenig empfindlich. Schöniger[6] benutzt bei einer mikroanalytischen Schnellbestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mit Erfolg die titrimetrische Methode nach Vieböck[7], bei welcher mit einer Quecksilberoxycyanidlösung titriert wird. Je Bestimmung sollen etwa 1,4—2 mg Chlor anwesend sein. Wir haben aber nach einer Methode gesucht, bei der Chlormengen, die nur ein Hundertstel obiger Werte betragen, noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können. Die empfindlichste Reaktion auf Chlorid beruht zwar auf der Trübung mit Silbernitrat. Trübungsmessungen an stark verdünnten Silberchloridlösungen führen jedoch zu keinem Ziel, da die Resultate nicht reproduzierbar sind.

Iwantscheff[4] beschreibt nun zur Chlorbestimmung in Reinselen eine Mikromethode, bei welcher das Chlorid zunächst als Silberchlorid abgetrennt wird. Dieses wird reduziert, das metallische Silber gewaschen, dann in Salpetersäure aufgelöst und nach einer von Fischer u. Mitarb.[3] beschriebenen Extraktionstitration mit Dithizon quantitativ bestimmt. Dithizon, das in Tetrachlorkohlenstoff grün erscheint, bildet mit ionogenem Silber quantitativ eine wasserunlösliche Komplexverbindung, welche in Tetrachlorkohlenstoff mit gelber Farbe löslich ist. Mit diesem Verfahren läßt sich nach Angaben der Verff. Silber in Mengen von 0,5 bis 100 μg bestimmen.

Wir haben die Originalvorschrift von Iwantscheff[4] nicht unverändert übernehmen können und haben sie in einigen wesentlichen Punkten abgeändert. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Festlegung des Fällungsmittelüberschusses, die Isolierung des abgeschiedenen Silberchlorids und das Auswaschen des Silberchloridniederschlages gerichtet worden.

2. Versuche

a) Allgemeines

In unserem Fall liegt das Chlorid bereits in wäßriger Lösung vor und wird mit Silbernitrat als Silberchlorid gefällt. Da sich in 10 ml Wasser von 100° C 217 μg Silberchlorid, also rund 50 μg Chlor lösen, scheint uns das viermalige Waschen des Niederschlags mit je 8 ml heißem Wasser, wie dies Iwantscheff vorschreibt, bei einer Gesamtmenge von 20 μg Chlor äußerst zweifelhaft. Auf Grund von theoretischen

Gesichtspunkten und praktischen Versuchen haben wir in der am Schluß der Arbeit angegebenen Methodik das Waschvolumen auf total 6 ml kaltes Wasser festgelegt. Darin lösen sich bei 20° C 9 μg AgCl oder 2,2 μg Chlor. Der von IWANTSCHEFF zur Fällung vorgeschlagene, etwa 350fache Überschuß an Silbernitrat erwies sich als nachteilig, da sich die überschüssigen Silberionen nur unvollständig auswaschen ließen. Wir arbeiteten mit einem etwa 10fachen Überschuß, bezogen auf eine mittlere Menge von 35 μg Chlor, der sich als ausreichend erwies. Zur Reduktion des Silberchlorides wurde eine 0,2 n Formaldehydlösung verwendet.

Die Dithizonlösung haben wir nach der Vorschrift von H. FISCHER u. Mitarb.[3] hergestellt. Da handelsübliches Dithizon nie ganz rein ist, muß es vorerst gereinigt werden. Weil das Verfahren in der Literatur ausführlich beschrieben ist, verzichten wir an dieser Stelle auf eine vollständige Darstellung.

b) Abtrennung des Silberchlorides und des Silbers durch Zentrifugieren

Die erste Versuchsreihe wurde, abgesehen von den bereits im voraus festgelegten Änderungen, nach der Originalvorschrift vorgenommen, bei welcher die Niederschläge durch Zentrifugieren abgetrennt wurden.

Tabelle 1. *Mikrobestimmung von Chlorid: Abtrennung der Niederschläge durch Zentrifugieren*
(AgCl ausgewaschen 1mal mit 2 ml und 2mal mit je 1 ml Wasser)

μg Cl Sollwert	μg Cl gefunden	μg Verluste	μg Cl Sollwert	μg Cl gefunden	μg Verluste
10	6,4	— 3,6	20	14,2*	— 5,8
10	6,0	— 4,0	30	24,2	— 5,8
10	5,7*	— 4,3	30	24,5*	— 5,5
20	12,1	— 7,9	40	30,2	— 9,8
20	13,5	— 6,5			

Bei den mit * bezeichneten Versuchen befanden sich nur die reinen Lösungen im Zentrifugenglas. Bei den anderen Versuchen wurden je 5 mg eines „Filterhilfsmittels" (Hyflo super Cel) zugefügt, um die Niederschläge besser zentrifugieren und zurückhalten zu können.

Wie aus der Tab. 1 ersichtlich ist, sind die Chlorverluste relativ groß (3,6—9,8 μg) und übersteigen das durch die Löslichkeit von Silberchlorid bedingte Ausmaß. In 4 ml Waschwasser von 20° C sind 1,5 μg Cl als AgCl löslich. Die Chlorverluste sind weiter nicht verwunderlich, da bei der Analyse die Feststellung gemacht worden ist, daß sich auch nach längerem Zentrifugieren nicht alle Teilchen setzen und entweder in der Lösung oder auf deren Oberfläche herumschwimmen. Eine saubere Abtrennung ist durch Zentrifugieren und Abgießen kaum möglich.

c) Abtrennung der Niederschläge durch Filtration

Nach obigen Erfahrungen war der Gedanke naheliegend, das Silberchlorid durch Filtration abzutrennen. Es zeigte sich, daß die gewöhnlichen Glas-Filtertiegel (Jenaer 1G4) dazu ungeeignet sind. Da die Filterfläche F zu groß ist ($F = 5{,}7\ cm^2$), läßt sich überschüssiges Silbernitrat nur schwer auswaschen, was zu hohen und vor allem unregelmäßigen Blindwerten führt. Wir verwendeten sog. Allihnsche Filterrohre, deren Boden engporig sein muß, damit keine Verluste an Silberchlorid eintreten. Am besten eignen sich Filter vom Typ 15 G 4*. Es soll jedoch ausdrücklich betont werden, daß jedes Filterrohr vorerst auf Undurchlässigkeit in bezug auf Silberchloridteilchen geprüft werden muß. Die Fällung des Silberchlorids erfolgt im Rohr, ebenso die Reduktion des Silberchlorids zu metallischem Silber.

Wie im Abschnitt Methodik angeführt ist, muß bei der Berechnung des Chlorgehaltes ein Blindwert berücksichtigt werden, d. h. es ist die Menge Dithizonlösung zu bestimmen, die verbraucht wird, wenn ein Versuch nur mit den Reagentien durchgeführt wird. Die Größe dieses Blindwertes wird bestimmt durch die Menge überschüssigen Silbernitrates, welches nach dem Auswaschen am Tiegel haften bleibt und von Verunreinigungen, welche aus der Glassintermasse in die Lösung gelangen und ebenfalls Dithizon verbrauchen. Durch Variieren der Menge Waschflüssigkeit konnte gezeigt werden, daß, vom Titer der Dithizonlösung abgesehen, die Größe des Blindwertes vom Waschprozeß abhängig ist (siehe Tab. 2). Wird 4mal mit je 1 ml Wasser gewaschen, so sind die Blindwerte stark schwankend und im Mittel höher als bei Verwendung von 6mal je 1 ml, was auf ungenügendes Auswaschen des Silber-Überschusses hindeutet.

Tabelle 2. *Blindwerte bei verschiedenen Mengen Waschflüssigkeit*

ml Dithizonlösung Titer : 2,61 μg Ag/ml	ausgewaschen mit	ml Dithizonlösung Titer : 2.61μg Ag/ml	ausgewaschen mit
1,4	6mal 1 ml H_2O	2,3	4mal 1 ml H_2O
1,3	6mal 1 ml H_2O	2,8	4mal 1 ml H_2O
1,3	6mal 1 ml H_2O	1,3	4mal 1 ml H_2O

In Tab. 3 sind einige Modellversuche zusammengestellt, die nach dem Filtrationsverfahren durchgeführt worden sind. Das abfiltrierte Silberchlorid ist bei diesen Versuchen mit total 4 ml Wasser ausgewaschen worden. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, sind die Abweichungen vom Sollwert wesentlich kleiner als wenn die Niederschläge durch Zentrifugieren abgetrennt werden. (vgl. Tab. 1, S. 337).

* Jenaer-Filterrohr, Typ 15 G 4: Länge 9,5 cm, innerer Durchmesser 2,0 cm.

Tabelle 3
Mikrobestimmung von Chlorid: Abtrennung der Niederschläge durch Filtration

Chlor Sollwert µg	Chlor gefunden µg	Abweichung µg	Tiegel samt Niederschlag ausgewaschen mit
21,3	17,3	— 4,0	1 · 2 ml + 2 · 1 ml H_2O
21,3	16,7	— 4,6	1 · 2 ml + 2 · 1 ml H_2O
21,3	17,4	— 3,9	4 · 1 ml H_2O
35,5	30,4	— 5,1	1 · 2 ml + 2 · 1 ml H_2O
35,5	32,3	— 3,2	4 · 1 ml H_2O
35,9	32,5	— 3,4	4 · 1 ml H_2O
53,2	48,2	— 5,0	1 · 2 ml + 2 · 1 ml H_2O
53,2	47,2	— 6,0	1 · 2 ml + 2 · 1 ml H_2O
53,2	49,5	— 3,7	4 · 1 ml H_2O
53,2	49,0	— 4,2	4 · 1 ml H_2O
53,2	47,2	— 6,0	4 · 1 ml H_2O

Tabelle 4. *Mikrobestimmung von Chlorid: Versuche mit mehreren Filtern gleichen Typs* (Tiegel samt Niederschlag ausgewaschen mit 6mal 1 ml H_2O)

Chlor Sollwert µg	Filter$_0$		Filter$_1$		Filter$_2$	
	Chlor gefunden µg	Abweichung µg	Chlor gefunden µg	Abweichung µg	Chlor gefunden µg	Abweichung µg
13,3	—	—	10,6	— 2,7	9,9	— 3,4
13,3	—	—	10,9	— 2,4	11,4	— 1,9
13,3	—	—	10,4	— 2,9	—	—
21,3	17,5	— 3,8	18,9	— 2,4	17,3	— 4,0
21,3	16,8	— 4,5	18,0	— 3,3	16,5	— 4,8
21,3	19,0	— 2,3	—	—	—	—
35,5	32,8	— 2,7	30,7	— 4,8	31,0	— 4,5
35,5	33,1	— 2,4	30,5	— 5,0	30,7	— 4,8
35,5	33,3	— 2,2	30,5	— 5,0	—	—
35,5	33,3	— 2,2	29,8	— 5,7	—	—
35,5	33,0	— 2,5	—	—	—	—
53,2	49,0	— 4,2	48,4	— 4,8	49,1	— 4,1
53,2	51,9	— 1,3	46,3	— 7,0	49,3	— 3,9
53,2	47,0	— 6,2	—	—	47,5	— 5,7
53,2	50,6	— 2,6	—	—	—	—
53,2	47,1	— 6,1	—	—	—	—

Die in Tab. 4 dargestellten Versuche wurden nach der endgültigen im Abschnitt Methodik angegebenen Vorschrift vorgenommen. Das Silberchlorid wurde hier 6mal mit je 1 ml Wasser ausgewaschen, weil man auf diese Weise tiefere und vor allem regelmäßigere Blindwerte erhielt, (vgl. Tab. 2, S. 338) als mit 4 ml.

Wie aus den Resultaten ersichtlich, hatte die Erhöhung der Waschflüssigkeit um 2 ml praktisch keine Auswirkung auf die Größe der

Abweichung vom Sollwert. Es wurden Chlormengen von 13,3—53,2 μg bestimmt, wobei 3 Filter vom Typ 15 G 4 geprüft wurden.

d) Auswertung der Resultate

Bei der Auswertung der Resultate aus Tab. 4 handelt es sich in erster Linie darum festzustellen, ob die Abweichung vom Sollwert eine konstante nur durch die Löslichkeit von Silberchlorid bedingte Größe ist, oder ob sie sich je nach der vorhandenen Chlormenge ändert. Variable Werte können dadurch zustandekommen, daß infolge Durchlässigkeit von Filterporen bei größeren Chlorgehalten auch größere Verluste auftreten. Da die Mittelwerte der Abweichungen für einzelne Versuchsreihen zum Teil voneinander abweichen, ist diese Frage mit Hilfe eines statistischen Prüfverfahrens, wie es LINDER[5] beschreibt, geklärt worden. Es handelt sich darum festzustellen, ob ein allfälliger Unterschied zwischen 2 Mittelwerten als gesichert gelten kann oder ob er nur rein zufällig zustande gekommen ist. Wir haben darauf verzichtet, an dieser Stelle auf die Theorie und die Berechnungsformeln der statistischen Methode näher einzugehen. Eine ausführliche Darstellung ist im Buche von LINDER vorhanden. Die in Tab. 4 enthaltenen Resultate sind nach verschiedenen Gesichtspunkten in Serien zusammengefaßt und deren Mittelwert und mittlere quadratische Abweichung in Tab. 5 zusammengestellt. Die Berechnung der mittleren quadratischen Abweichung erfolgt nach der Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \,.$$

s = mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert.
$\bar{x}$ = Mittelwert der Abweichung vom Sollwert der Versuchsserie.
x_i = Einzelwert.
N = Anzahl der Versuche.

Tabelle 5
Mittelwerte und mittlere quadratische Abweichungen verschiedener Versuchsreihen

Versuchsreihe	1	2	3	4	5	6	7	8
	F_0	F_1	F_2	13,3 μg	21,3 μg	35,5 μg	53,2 μg	total
$\bar{x}$	3,3	4,1	4,1	2,7	3,6	3,8	4,6	3,8
s	$\pm$ 1,54 μg	$\pm$ 1,53 μg	$\pm$ 1,07 μg	$\pm$ 0,56 μg	$\pm$ 0,97 μg	$\pm$ 1,35 μg	$\pm$ 1,72 μg	$\pm$ 1,47 μg
N	13	11	9	5	7	11	10	33

In den Spalten 1—3 sind die statistischen Größen, welche aus sämtlichen, jeweils mit ein und demselben Filter erhaltenen Resultaten berechnet worden sind, zusammengestellt. In gleicher Weise enthalten die

Spalten 4—7 die entsprechenden Zahlen für Versuchsreihen mit konstanter Chloridmenge ohne Berücksichtigung des verwendeten Filters. In der Spalte 8 sind die Größen, welche aus sämtlichen in der Tab. 4 aufgeführten Versuche berechnet sind, zusammengestellt.

Mit Hilfe der sog. *t*-Probe werden sämtliche Mittelwerte gleichartiger Versuchsserien miteinander verglichen. Es folgt daraus:

1. Zwischen den Mittelwerten der Abweichung $\bar{x}$ vom Sollwert der Versuche, welche mit den Filtern Fo, F_1 und F_2 durchgeführt werden, bestehen keine gesicherten Unterschiede.

2. Zwischen dem Mittelwert der Abweichung $\bar{x}$ vom Sollwert, welcher für 13,3 μg erhalten wurde, und demjenigen für 53,2 μg besteht eine nachweisbare Differenz, wobei die statistische Sicherheit des Unterschiedes 95% beträgt.

3. Die Mittelwerte der Abweichungen $\bar{x}$ sind für die Versuchsreihen mit 13,3 μg, 21,3 μg, 35,5 μg und 53,2 μg, abgesehen von der unter 2. angeführten Ausnahme, nicht signifikant voneinander verschieden.

Praktisch kann also für den Bereich von 10—35 μg sowie für denjenigen von 20—55 μg je mit einem konstanten Korrekturwert gerechnet werden. Diese Werte können bei der Bestimmung unbekannter Chloridmengen derart berücksichtigt werden, daß man sie einfach zum gefundenen Wert addiert. Die Methode erhält allerdings dadurch einen etwas empirischen Charakter. Dieses Vorgehen ist jedoch unvermeidlich, da man in einem Konzentrationsbereich arbeitet, wo die Löslichkeit des Silberchlorids schon eine wesentliche Rolle spielt. Der Sollwert sollte in der Regel nicht kleiner als 20 μg sein, weil sonst der durch die Löslichkeit bedingte und empirisch korrigierte Verlust im Verhältnis zu groß ist. Wir haben deshalb den Korrekturwert nur für den Bereich von 20—55 μg, welcher für uns in Frage kommt, berechnet. Es ist dies der Mittelwert der Abweichungen vom Sollwert von sämtlichen in diesem Bereich mit den 3 verwendeten Filtern gemachten Versuchen. Er beträgt 4,0 μg, wobei die mittlere quadratische Abweichung $s = \pm 1{,}46$ μg ausmacht. Praktisch heißt das, daß nach Anbringen der empirischen Korrektur das Resultat im Mittel 1,46 μg nach unten oder oben abweichen kann. Für einen Sollwert von 35,5 μg ergibt sich somit ein mittlerer, relativer Fehler von $\pm$ 4%, was als gut zu bezeichnen ist.

e) Verallgemeinerung der Bestimmungsmethode und störende Ionen

Die beschriebene Chlorbestimmungsmethode wird naturgemäß von sämtlichen Ionen, welche mit Silber in salpetersaurer Lösung eine schwerlösliche Verbindung bilden, gestört. Es wurde in diesem Zusammenhang versucht, eine auf dem gleichen Prinzip basierende Jodbestimmung zu entwickeln. Theoretisch wäre dies möglich, da Silberjodid sogar noch schwerer löslich ist als die entsprechende Chlorverbindung. Es wurden

aber stark schwankende und viel zu niedrige Resultate erhalten. Anstatt des zu erwartenden Sollwertes von 76,0 μg Jod wurden in 4 Parallelversuchen Werte von 48,0—67,5 μg Jod gefunden. Vermutlich sind die Partikel des Niederschlages zu klein, so daß ein Teil durch die Poren des Filters schlüpfen konnte.

3. Methodik

Reagentien. 0,1 n Silbernitratlösung, $\sim$ 0,01 n Silbernitratlösung in 10%iger Salpetersäure, $\sim$ 0,2 n Formaldehydlösung, 50%ige Natronlauge, Tetrachlorkohlenstoff p. a., Dithizon (Diphenylthiocarbazon) p. a., Wasser, bidestilliert. Sämtliche Reagentien müssen chlorfrei sein.

Arbeitsvorschrift. 6 ml wäßrige Lösung, welche 20—55 μg Chlorid enthalten, werden in einem Allihnschen Filterrohr vom Typ 15 G 4 mit 1 ml 0,01 n salpetersaurer Silbernitratlösung versetzt. Das Gesamtvolumen soll stets 7 ml betragen. Man schüttelt, läßt etwa 3 min stehen und saugt ab. Das Filtrat muß vollständig klar sein. Hierauf wäscht man 6mal mit je 1 ml kaltem dest. Wasser nach und saugt nach jedem Waschwasserzusatz ab. Die Waschflüssigkeit gibt man ohne zu saugen mittels Stabpipette auf das Filter und spült gleichzeitig die Wandungen gut ab.

Zur Reduktion des Silberchlorids zu metallischem Silber bedeckt man das Filter mit 4 Tropfen 50%iger Natronlauge und 0,5 ml 0,2 n Formaldehydlösung. Das Filterrohr stellt man in einen Becher, in welchem etwas dest. Wasser kocht. Nach 2 -3 min setzt man 4 ml Wasser hinzu und saugt ab. Dann wäscht man viermal mit je 1 ml dest. Wasser nach und löst das zurückbleibende Silber durch Zugabe von etwa 7 Tropfen konz. Salpetersäure. Man gibt 3 ml dest. Wasser zu und saugt unter Nachwaschen 3mal mit je 1 ml Wasser in ein Reagensglas ab. Das Filtrat überführt man unter Nachspülen in einen kleinen Scheidetrichter und extrahiert titrimetrisch mit Dithizonlösung. Hat man gar keine Anhaltspunkte über die Chlormenge, so sollte wenn möglich die Lage des Umschlagpunktes durch einen Vorversuch ungefähr festgelegt werden. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit den Reagentien durchgeführt und das Resultat bei der Berechnung berücksichtigt. Es ist darauf zu achten, daß die Natronlauge nach der Reduktion sorgfältig ausgewaschen wird, da sonst bei der Titration der Umschlag unscharf ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Titer der Dithizonlösung, welche infolge Oxydation nur etwa 2—3 Tage haltbar ist, täglich mit frisch hergestellter 0,0001 n Silbernitratlösung eingestellt werden muß. Nach unseren Erfahrungen nimmt der Titer innerhalb 24 Std um 2—6% seines Anfangswertes ab.

Berechnungsbeispiel

Titer der Dithizonlösung: 1 ml entspricht 2,5 μg Ag bzw. 0,821 μg Cl.

Dithizonverbrauch	= 30,0 ml
Blindwert (Reagentien, Tiegel)	= 1,3 ml
Dithizonverbrauch korrigiert	= 28,7 ml
Chloridgehalt gef. (Cl)	= 28,7 · 0,821 = 23,6 μg
empirischer Zuschlag wegen der Löslichkeit des Silberchlorids	= 4,0 μg
Chloridgehalt korrigiert	= 27,6 μg

Zusammenfassung

1. Im Zusammenhang mit der Ermittlung von Rückständen chlorierter Kohlenwasserstoffe in coffeinfreiem Kaffee wurde die Methode von Iwantscheff zur Mikrobestimmung von Chlor auf wäßrige Chloridlösungen übertragen und überprüft.

2. Anhand von Modellversuchen im Bereich von 13—55 μg Chlorid wurde eine Methodik ausgearbeitet und die Originalvorschrift in einigen wesentlichen Punkten abgeändert. Der durch die Löslichkeit von Silberchlorid bedingte Verlust wurde bei der Berechnung durch einen konstanten empirisch ermittelten Korrekturwert berücksichtigt. Je Bestimmung sollten in der Regel nicht weniger als 20 μg Chlor anwesend sein. Bei einer Chlormenge von 35 μg betrug der aus der mittleren quadratischen Abweichung berechnete relative Fehler $\pm$ 4%.

3. Sämtliche Anionen, die mit Silber eine schwerlösliche Verbindung bilden, stören die Bestimmung. Eine generelle Übertragung der Bestimmungsmethode auf diese Ionen ist nicht möglich und muß von Fall zu Fall untersucht werden.

Literatur

[1] Deshusses, J., u. P. Desbaumes: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **41**, 381 (1950); vgl. diese Z. **134**, 443 (1951/52). — [2] von Fellenberg, T., u. O. Högl: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **36**, 24 (1945). — [3] Fischer, H., G. Leopoldi u. H. von Uslar: diese Z. **101**, 1 (1935). — [4] Iwantscheff, G.: Angew. Chem. **62**, 361 (1950); vgl. diese Z. **133**, 447 (1951). — [5] Linder, A.: Planen und Auswerten von Versuchen, Basel: Birkhäuser 1953. — [6] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta. (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1955). — [7] Vieböck, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932); vgl. diese Z. **99**, 156 (1934).

Dr. H. Hadorn, Laboratorium V. S. K., Basel, Thiersteinerallee 14, (Postfach Basel 2), Schweiz

---

Universität Innsbruck und Laboratorium der Chlorat-Chemie GmbH., Werk Zirl, Tirol (Österreich)

Die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns

Von

R. Weiner und P. Boriss

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

Die rasche analytische Bestimmung des Molybdäns gelingt nach den modernsten Methoden der Spektrometrie und Flammenphotometrie sowie der Polarographie und Photometrie, doch verlangen diese Methoden oft sehr kostspielige Apparate, sind zudem nicht immer genügend genau, weshalb sie nur einen beschränkten Anwendungskreis haben.

Für die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns kommen hauptsächlich Redoxmethoden in Betracht, auf die unten näher eingegangen

wird. Doch scheint uns auch ein auf die Abscheidung als Ag_2MoO_4 begründetes Verfahren nicht aussichtslos, über das zunächst berichtet werden soll.

Fällungsmaßanalytische Bestimmungsmethode

Die gravimetrische Bestimmung des Molybdäns als Silbermolybdat wird von LeRoy W. McCay[6] eingehend beschrieben. Die Fällung erfolgt aus mit Natriumacetat gepufferten Lösungen ($p_H \simeq 6$) in der Siedehitze mit überschüssigem Silbernitrat und ist bei sorgfältiger Einhaltung der günstigsten Arbeitsbedingungen sehr genau. P. Spacu[11] untersucht die Anwendbarkeit dieser an sich guten Fällungsmethode für maßanalytische Zwecke. Die Endpunktsanzeige erfolgt dabei auf potentiometrischem Wege. Er kommt auf Grund seiner Arbeiten zu der Feststellung, daß wegen der zu großen Löslichkeit des Silbermolybdats unter den Bedingungen der Maßanalyse eine einwandfreie Titration von Molybdat mit Silberionen zum Unterschied von der gravimetrischen Bestimmung nicht möglich ist. Der Fehler beläuft sich auf etwa 3%.

Die Löslichkeit des Silbermolybdats beträgt nach LeRoy W. McCay[6] 44 mg/l bei 25° C. Unsere eigene Bestimmung mit Hilfe einer Konzentrationskette ergibt 28 mg/l bei 20° C (Löslichkeitsprodukt $1{,}7 \cdot 10^{-12}$). Ein Wertmaßstab für die Verwendbarkeit einer Fällungsreaktion zu analytischen Zwecken ist nach F. Seel[9] ihr Fällungsgrad (α). Dieser folgt dem Verhältnis der nach der Fällung gelöst gebliebenen zur ursprünglich gelösten Menge des zu fällenden Stoffes und errechnet sich nach der Formel:

$$\alpha = 1 - \frac{v \cdot c}{V \cdot C}$$

(V = Anfangsvolumen, C = Anfangskonzentration, v = Endvolumen, c = Endkonzentration)

In unserem Falle erhält man bei Verwendung von 10 ml 0,05 m Natriummolybdatlösung und Verbrauch von 10 ml 0,1 m Silbernitratlösung $\alpha = 99{,}7$, ein im allgemeinen gerade noch erträglicher Wert. Bei Titration mit stärker konzentrierter Silbernitratlösung ergibt sich keine wesentliche Verbesserung des Wertes, andererseits aber steigt in diesem Falle die Okklusion von Silber in Molybdat sehr stark an. Bei Herabsetzung der anfänglichen Molybdänkonzentration auf die Hälfte der oben angegebenen Menge erhält man $\alpha = 99{,}5$, ein für eine genaue Bestimmung bereits unzulässiger Wert.

Obige Überlegung läßt jedoch den Schluß zu, daß es möglich sein könne, die Fällungstitration doch mit wesentlich größerer Genauigkeit durchzuführen als von Spacu berichtet. Die starken Abweichungen bei Spacu können möglicherweise durch zunehmende Acidität der Lösung im Laufe der Titration verursacht werden, was auf das ursprüngliche Vorhandensein von Isopolymolybdaten zurückzuführen sein könnte. Durch

Acetatpufferung kann dieser Fehler vermindert werden. Dazu kommen jedoch praktisch weitere Fehlermöglichkeiten durch das Auftreten der bereits erwähnten Okklusionserscheinungen von Silber in Molybdat, die in konzentrierten Lösungen unzulässig groß werden, während andererseits eine stärkere Verdünnung zur Vermeidung der Fehler wegen der Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich ist.

Unter Berücksichtigung der genannten Umstände ermittelten wir folgende Analysenbedingungen als günstigste.

Etwa 0,05 m neutrale Alkalimolybdatlösung wird mit etwa 0,5 g Natriumacetat versetzt und bei Zimmertemperatur mit 0,1 n Silbernitratlösung unter lebhaftem Rühren potentiometrisch titriert. Ein Silberdraht dient als Indicatorelektrode.

Die Potentialeinstellung ist gut, der Potentialsprung jedoch nicht sehr eindrucksvoll (insgesamt etwa 60 mV), so daß der Endpunkt etwas unsicher ist. Tab. 1 gibt eine Anzahl von Analysenwerten. Wie ersichtlich, beträgt der mittlere Fehler $\pm$ 1%, im einzelnen treten Fehler bis 1,8% auf.

Tabelle 1

Angewandt: 10 ml 0,05 m MoO_4^{2-}-Lösung (74,7 mg MoO_3), 0,5 g Natriumacetat

Verbraucht ml $\sim$ 0,1 n $AgNO_3$-Lösung	Entsprechend mg MoO_3	Abweichung in mg	Fehler %
9,98	73,4	—1,3	—1,8
10,24	75,3	+0,6	+0,8
10,35	76,1	+1,4	+1,8
10,24	75,3	+0,6	+0,8
10,25	75,3	+0,6	+0,8
10,12	74,4	—0,3	—0,4
10,30	75,7	+1,0	+1,3
10,10	74,2	—0,5	—0,7
10,15	74,6	—0,1	—0,1
			Mittel $\pm$ 1%

Tabelle 2

Angewandt: 10 ml 0,05 m MoO_4^{2-}-Lösung (74,7 mg MoO_3), 0,5 g Natriumacetat, 5 ml Äthanol

Verbraucht ml $\sim$ 0,1 n $AgNO_3$-Lösung	Entsprechend mg MoO_3	Abweichung in mg	Fehler %
10,05	73,9	—0,8	—1,1
10,25	75,3	+0,6	+0,8
10,10	74,2	—0,5	—0,7
10,10	74,2	—0,5	—0,7
10,25	75,3	+0,6	+0,8
			Mittel $\pm$ 0,8%

Bei Zusatz von Äthanol zu der zu titrierenden Lösung im Verhältnis 1:2 zeigt sich eine leichte Verbesserung im Potentialsprung wie auch im Fehler. Tab. 2 enthält einige Analysenergebnisse mit einem mittleren

Fehler von $\pm$ 0,8%. Demnach ist eine geringe Verbesserung der von Spacu gegebenen Methode wohl möglich, so daß sie für technische Zwecke ausreichend sein kann. Für eine genaue Bestimmung des Molybdäns ist die Methode jedoch auch in der verbesserten Form nicht verwendbar.

Redoxmethoden

Die leichte Reduzierbarkeit und Wiederoxydierbarkeit der Molybdänverbindungen legt es nahe, ihre Titration mit Hilfe oxydimetrischer Methoden durchzuführen. Die praktisch in Frage kommenden Wertigkeitsstufen sind die drei-, fünf- und sechswertige, wobei in der Regel die sechswertige die Ausgangs- und Endform darstellt. Zu beachten ist, daß die jeweiligen Oxydationsstufen quantitativ erhalten werden und nicht etwa Gemische vorliegen.

Bisher wurden zur Reduktion des Mo^{6+} zu Mo^{3+} folgende Substanzen verwendet: metallisches Zink[7], dreiwertiges Titan[12], zweiwertiges Zinn[12], zweiwertiges Chrom[2], metallisches Aluminium[8].

Der gemeinsame Nachteil aller Methoden, die zu dreiwertigem Molybdän reduzieren, besteht darin, daß diese niedere Oxydationsstufe außerordentlich oxydabel ist und sorgfältigsten Luftausschluß verlangt, was eine experimentelle Unbequemlichkeit darstellt, bzw. es sind fallweise auch die Titersubstanzen ähnlich empfindlich und verlangen entsprechende Schutzmaßnahmen und häufige Titerkorrektur.

Eigene Versuche zur Molybdänbestimmung durch Reduktion zu Mo^{3+} und Titration mit $KMnO_4$, die unter CO_2 als Schutzgas, jedoch ohne übertriebene Sorgfalt hinsichtlich Fernhaltung von Luftsauerstoff durchgeführt wurden (es wurde CO_2 aus dem Kipp-Apparat verwendet), ergaben Minusfehler bis 7%, ein Beweis, daß diese Methoden eben nur in sorgfältig sauerstofffrei gehaltener Atmosphäre Erfolg haben können.

G. S. Jamieson[4] sucht diesem Übelstand teilweise dadurch zu begegnen, daß er das aus dem mit amalgamiertem Zink gefüllten Reduktor ablaufende Mo^{3+} unmittelbar in gemessene Chlorjodlösung einfließen läßt und anschließend mit KJO_3 titriert. Die Methode ist teuer und etwas umständlich.

Vorteilhafter erscheinen die Methoden, welche nur zu Mo^{5+} reduzieren, weil dieses luftbeständig ist. Nach 12stündigem Stehen an der Luft ist noch keine Oxydation nachweisbar. Die Reduktion nur bis zu Mo^{5+} gelingt mit metallischem Quecksilber, mit Wismutamalgam und mit metallischem Silber ohne weiteres; Ti^{3+} und Sn^{2+} verlangen dazu die Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen.

H. H. Willard u. F. Fenwick[13] titrieren die stark salzsaure Lösung direkt mit $TiCl_3$ unter potentiometrischer Anzeige des Endpunktes bei erfolgter Reduktion zu Mo^{5+}. Die Verwendung von $TiCl_3$ verlangt Arbeiten unter Schutzgas.

R. Lang u. S. Gottlieb[5] reduzieren innerhalb genau gegebener Grenzen des Säuregehaltes mit $SnCl_2$ zu Mo^{5+}. Der Überschuß von $SnCl_2$ wird durch Bromlösung und deren Überschuß durch Arsenit beseitigt. Dann wird mit Vanadat und Diphenylamin als Indicator titriert. Die Methode verlangt sorgfältige Einhaltung der Arbeitsbedingungen und setzt annähernde Kenntnis des Molybdängehaltes voraus.

Nach N. H. Furman u. W. M. Murray jr.[3] wird Mo^{6+} mit metallischem Quecksilber in einer Schüttelapparatur zu Mo^{5+} reduziert, das mit $Ce(SO_4)_2$ titriert wird (Indicator Ferroin).

K. Someya[10] führt die Reduktion mit Wismutamalgam, die Titration mit Permanganat durch.

Die eleganteste Reduktion erfolgt mit metallischem Silber nach N. Birnbaum u. G. H. Walden jr.[1]. Die im Silberreduktor erhaltene Mo^{5+}-Lösung wird nach deren Vorschrift mit $Ce(SO_4)_2$ potentiometrisch oder mit Indicator Ferroin auf Farbumschlag titriert.

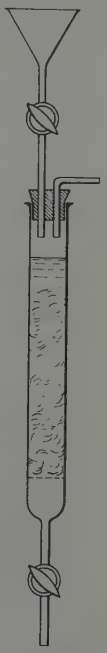

Abb. 1. Silberreduktor

Der Silberreduktor hat gegenüber den anderen Reduktionsmitteln eine Reihe entschiedener Vorteile. Seine Herstellung ist einfach, die Lebensdauer bei Nichtgebrauch praktisch unbegrenzt, andererseits kann er nach längerem Gebrauch leicht wieder regeneriert werden. Die Reduktion des Molybdäns geschieht ohne besondere Maßnahmen einwandfrei bis zum Mo^{5+}, eine weitergehende Reduktion ist wegen der Potentiallage nicht möglich. Silber geht bei der Reaktion in unlösliches Chlorsilber über, das größtenteils im Reduktor zurückgehalten wird und jedenfalls keine störende Verunreinigung der Lösung mit sich bringt. Unerwünscht, weil ziemlich kostspielig, ist bei den bisherigen Arbeitsvorschriften die Oxydation mit Cer(IV)-sulfat. Aus diesem Grunde versuchten wir nach der Reduktion im Silberreduktor die Titration des fünfwertigen Molybdäns mit Kaliumpermanganat bzw. Kaliumdichromat. Es zeigte sich, daß die Analyse ohne weiteres in dieser Form durchgeführt werden kann. Hierbei gebührt der Titration mit Dichromat der Vorzug, da dieses mit Chlorionen auch in heißer Lösung, deren Anwendung sich wegen des schnelleren Reaktionsverlaufes empfiehlt, nicht reagiert. Bei Arbeiten mit Permanganat darf wegen der Anwesenheit von Chlorionen nur bei Zimmertemperatur titriert werden, außerdem müssen, wie üblich, Mangansalze zugesetzt werden. Die Reaktion verläuft aber trotzdem langsamer als die Titration mit Dichromat in der Wärme.

Arbeitsvorschrift. Der hier verwendete Silberreduktor[1] besteht gemäß Abb. 1 aus einem vertikal stehenden Glasrohr von etwa 20 mm Innendurchmesser und 180 mm Länge. Er besitzt unten einen mit Glashahn versehenen Ablauf. Der Zulauf geschieht

aus einem oben mittels eines losen Stopfens aufgesetzen Tropftrichter mit Schliffhahn. Am Boden des Reduktors befindet sich eine Glasfritte oder auch nur Glaswolle und darüber die Silberpulverfüllung in einer Schichthöhe von etwa 120 mm. Zum Schutz gegen Wärmeabstrahlung ist der Reduktor mit einem Asbestmantel umgeben. Zur Herstellung des Silberpulvers für die Füllung des Reduktors werden etwa 50 g Silbernitrat in 1 l Wasser gelöst und hierauf mit 22 g Elektrolytkupfer, am besten in Form eines Bleches, das vorher mit Salpetersäure abgebeizt worden ist, zementiert. Gutes Rühren und leichtes Erwärmen ist empfehlenswert. Das sich am Kupferblech absetzende Silberpulver wird abgeschabt. Es ist bei dieser Herstellung leicht möglich, das Pulver frei von metallischem Kupfer zu gewinnen. Das Silberpulver wird mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure dekantiert. Es soll dabei ständig von Flüssigkeit bedeckt bleiben. Dann wird es in den Reduktor gespült, dort mit verdünnter Schwefelsäure kupferfrei gewaschen und schließlich die Schwefelsäure durch 1 n Salzsäure verdrängt, unter der das Silberpulver nun stehen bleibt und jederzeit einsatzbereit ist.

Zur Analyse werden zweckmäßig 50 ml Lösung verwendet, enthaltend etwa 200—300 mg MoO_3 in 2 n Salzsäure. Bei merklich größeren Mengen von Molybdänsäure erfolgt die Reduktion im Reduktor der angegebenen Größe und Arbeitsweise nicht mehr rasch genug, schließlich auch nicht mehr quantitativ. Geringere Molybdängehalte sind zulässig.

Vor Beginn der Analyse wird der Reduktor angewärmt. Dies geschieht durch Verdrängen der kalten Salzsäurefüllung mittels 100 ml kochend aufgegossener 2 n Salzsäure. Hierauf wird die auf etwa 80° C erhitzte Probelösung in den Tropftrichter eingefüllt und tropft nun von hier langsam in den Reduktor mit einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 5—10 ml je Minute. Der Ablauf aus dem Reduktor ist naturgemäß auf die gleiche Tropfgeschwindigkeit einzuregeln, so daß der Flüssigkeitsspiegel einigermaßen konstant bleibt, zumindest das Silberpulver stets von Flüssigkeit bedeckt ist. Nach Durchlauf der Analysenlösung wird der Reduktor mit 100 ml heißer 2 n Salzsäure nachgespült, wobei die Tropfgeschwindigkeit gegen Ende allmählich verdoppelt werden kann. Diese Spülung reicht erfahrungsgemäß vollkommen aus. Der durch Mo^{5+} gelbbraun gefärbte Ablauf wird mit 3—4 ml konz. Phosphorsäure versetzt, welche beschleunigend auf den Oxydationsvorgang einwirkt. Hierzu kommen noch 4 Tropfen Diphenylaminlösung (0,1 g in 50 ml konz. Schwefelsäure). Die noch etwa 40—50° C heiße Lösung wird dann mit eingestellter Kaliumdichromatlösung auf den ersten bleibenden Blauton titriert. Die gelbbraune Farbe von Mo^{5+} geht während der Titration allmählich über schmutziggrüne Zwischentöne in die grüne Färbung des entstehenden Cr^{3+} über. Beim herrschenden Verdünnungsgrad ist jedoch der schließliche Umschlag nach einem ziemlich intensiven Blau sehr gut erkennbar. Bei größeren Konzentrationen könnte die grüne Färbung störend wirken. Vergleichsweise durchgeführte Titrationen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige ergeben dieselben Werte wie die visuellen Titrationen.

Bei Anwesenheit nur geringer Mengen Molybdän verläuft die Reaktion anscheinend langsamer, so daß der Umschlag dann schleppend erfolgt. Es empfiehlt sich daher in solchen Fällen, Dichromat zunächst im gemessenen Überschuß zuzusetzen und dann mit Fe^{2+} auf Entfärbung des Indicators zu titrieren. Dabei wird ein besserer Farbumschlag erhalten.

Die Titration von Mo^{5+} kann auch mit Kaliumpermanganatlösung geschehen. Dazu muß die reduzierte Lösung zunächst auf Zimmertemperatur gekühlt und vor der Titration mit einigen Grammen Mangansulfat

und etwa 3 ml konz. Phosphorsäure versetzt werden. Der Farbumschag ist nicht sehr scharf, weshalb hier die potentiometrische Endpunktsanzeige den Vorzug verdient. Die Titration ist ebenso genau wie die mit Dichromat, verläuft aber wegen des Arbeitens in der Kälte langsamer als jene.

Das bei der Reduktion von Mo^{6+} zu Mo^{5+} aus dem metallischen Silber entstehende AgCl wird überwiegend im Reduktor zurückgehalten, nur ganz unbedeutende Mengen gehen mit der reduzierten Lösung weg. In größeren Zeitabständen, wenn die Reduktionskraft des Reduktors nachläßt, was am Reduktionsverlauf leicht erkennbar ist, muß die Reduktorfüllung regeneriert werden.

Dies geschieht im Reduktor selbst durch Zugabe von etwas reinem Zinkpulver, das durch Umrühren mit der Reduktorfüllung vermischt wird. Auch das Eintauchen einer Stange von Elektrolytzink genügt. Beim Stehen über Nacht erfolgt in der sauren Lösung die Reduktion des Silberchlorids und Auflösung des überschüssigen Zinks. Danach wird mit Salzsäure wie bei der Herstellung des Reduktors durchgewaschen und das Gerät ist wieder verwendungsfähig. Durch oftmals wiederholte Regeneration des Reduktors wird das Silberpulver immer feinkörniger, was sich verzögernd auf den Durchfluß der Analysenlösung auswirkt. Man kann dann durch Auflösen des Silbers und neuerliche Zementation wieder die ursprüngliche Korngröße der Silberfüllung herstellen.

Tabelle 3

Angewandt: 251,6 mg MoO_3 [als $(NH_4)_2MoO_4$] in 50 ml 2 n Salzsäure

Verbraucht ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung	Entsprechend mg MoO_3	Abweichung in mg	Fehler %	Abweichung vom Mittel %
17,40	250,5	—1,1	—0,44	+0,08
17,43	250,9	—0,7	—0,28	+0,24
17,42	250,8	—0,8	—0,32	+0,20
17,34	249,6	—2,0	—0,80	—0,28
17,35	249,8	—1,8	—0,72	—0,20
17,38	250,2	—1,4	—0,55	—0,03
17,38	250,2	—1,4	—0,55	—0,03
			Mittel 0,52	Mittel ±0,15

Tab. 3 gibt eine Reihe von Analysenwerten, welchen zu entnehmen ist, daß der durchschnittliche Fehler —0,52% beträgt, während die mittlere Abweichung von diesem Mittelwert ±0,15% beträgt. Die streng einseitigen Abweichungen bei sehr geringer Versuchsstreuung, die praktisch innerhalb der Ablesegenauigkeit der Maßanalyse als solcher liegt, legen die Vermutung nahe, daß der einseitige Fehler auch durch den Titer der Dichromatlösung bedingt sein könnte, da dieser Titer durch Einwägen von $K_2Cr_2O_7$ und nicht durch Einstellen auf MoO_3 ermittelt worden ist.

Tabelle 4

Angewandt: wechselnde Mengen MoO_3 gelöst in 50 ml 2 n Salzsäure

Angewandt mg MoO_3	Verbraucht ml $K_2Cr_2O_7$-Lösung	Entsprechend mg MoO_3	Abweichung in mg	Fehler %	Abweichung vom Mittel %
293,2	20,20	290,8	—2,4	—0,81	—0,04
256,0	17,63	253,8	—2,2	—0,86	—0,09
203,8	14,06	202,4	—1,4	—0,69	+0,08
306,4	21,10	303,7	—2,7	—0,88	—0,11
306,0	21,10	303,7	—2,3	—0,75	+0,02
281,0	19,40	297,3	—1,7	—0,61	+0,16
257,8	17,78	255,9	—1,9	—0,74	+0,03
263,0	18,12	260,8	—2,2	—0,84	—0,07
				Mittel —0,77	±0,07

Tab. 4 gibt die Ergebnisse einer weiteren Versuchsreihe, wobei jeweils verschiedene Mengen wasserfreier Molybdänsäure MoO_3 eingewogen, in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und wie vorhin weiter behandelt worden sind. Unter Zugrundelegung des aus der Einwaage von Dichromat ermittelten Titers erhält man wieder streng einseitige Fehler von im Mittel — 0,77%. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt dagegen nur ± 0,07%, maximal 0,16%, liegt somit durchaus innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Maßanalyse. Die beschriebene Methode der Reduktion des Molybdäns im Silberreduktor zu Mo^{5+} und anschließender Titration mit auf Molybdänsäure eingestellter Kaliumdichromatlösung gestattet also eine einfache, exakte und schnelle quantitative Bestimmung des Molybdäns.

Zusammenfassung

Die fällungsmaßanalytische Bestimmung von Molybdat kann durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat in acetatgepufferter Lösung geschehen, wobei zweckmäßig noch ein Zusatz von Äthanol zur Lösung erfolgt. Die Analysenwerte streuen etwa ± 1%, sind demnach für technische, nicht aber exakte Bestimmungen brauchbar.

Eine einfache und genaue Bestimmung des Molybdäns ist jedoch möglich durch Reduktion der salzsauren Lösung im Silberreduktor zu Mo^{5+}, das anschließend nach Zusatz von Phosphorsäure als Reaktionsbeschleuniger und Diphenylamin als Indicator mit Dichromat auf Farbumschlag nach Blau titriert wird.

Literatur

[1] Birnbaum, N., and G. H. Walden, jr.: J. Amer. chem. Soc. **60**, 64 (1938); vgl. diese Z. **117**, 344 (1939). — [2] Brintzinger, H., u. B. Rost: diese Z. **115**, 241 (1938/39). — [3] Furman, N. H., and W. M. Murray, jr.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); vgl. diese Z. **111**, 419 (1937/38). — [4] Jamieson, G. S.: J. Amer. chem.

Soc. **39**, 246 (1917); vgl. diese Z. **58**, 232 (1919). — [5] Lang, R., u. S. Gottlieb: diese Z. **104**, 1 (1936). — [6] McCay, LeRoy, W.: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2548 (1934). — [7] Müller, E.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33**, 182 (1927); vgl. diese Z. **75**, 413 (1928). — [8] Riegel, E. R., and R. D. Schwartz: Analyt. Chemistry **26**, 410 (1954); vgl. diese Z. **145**, 223 (1955). — [9] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie. Verlag Chemie 1955 S. 64. — [10] Someya, K.: Z. anorg. allg. Chem. **152**, 368 (1926); vgl. diese Z. **71**, 75 (1927). — [11] Spacu, P.: Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România **8**, 317 (1935); vgl. diese Z. **111**, 420 (1937/38). — [12] Stehlík, B.: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 418 (1932); vgl. diese Z. **95**, 56 (1933). — [13] Willard, H. H., and F. Fenwick: J. Amer. chem. Soc. **45**, 928 (1923); vgl. diese Z. **75**, 415 (1928).

Prof. Dr.-Ing. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstr. 3 (Österreich)

Inorganic Chemistry Laboratory, Andhra University Waltair, India

A Rapid Method for the Separation of Tantalum from Niobium and of the Mixed Oxides from Zirconia

By

B. S. Krishna Rao, D. V. N. Sarma and Bh. S. V. Raghava Rao

(Eingegangen am 22. November 1957)

Morin has been recommended by Tomíček and Holeček for the estimation of tantalum and niobium separately[1]. The two precipitates differ considerably in their appearance and solubility in organic solvents. A simple procedure for the separation based on the differences in solubility of the morin complexes in acetone and alcohol is described below. The reagent may also be employed to free the mixed oxides from zirconia.

Experimental

Metal oxides of the highest purity (spec pure grade Johnson and Mathey) were weighed individually and fused with potassium-pyrosulphate. The melts were extracted with 10 per cent oxalic acid and made up to a definite volume.

Aliquots of these solutions were estimated with cupferron, oxine and morin respectively. These estimates compared very favourably with the weights taken.

Stock solution of tantalum contained 0.04960 g per 10 ml and the stock solution of niobium contained 0.04800 g per 10 ml.

The morinates of tantalum and niobium are precipitated together by a procedure differing slightly from that of Tomíček and Holeček, and the niobium complex is extracted therefrom. The following procedure is recommended.

To about 75 ml of the solution containing not more than 0.05 g of Ta_2O_5 and about the same amount or less of Nb_2O_5, are added 25 ml of conc. sulphuric acid with cooling preferably in ice. The mixture is then warmed to 50° C and 0.15 g of morin in 30 ml of methyl alcohol is added dropwise. It is then boiled for about

10 minutes and set aside for 3 hours, when both niobium and tantalum are precipitated together. 200 ml of 15 per cent sulphuric acid in acetone is then stirred in. (The amount of acid-acetone may be reduced if the amount of niobium is not high. Approximately 150 ml are sufficient if the niobia is about 25 mg.) After settling, the supernatent liquid is poured through a Whatman 42 paper, the precipitate is transferred to the filter with 30—40 ml of 25 per cent sulphuric acid in acetone and is finally washed on the filter with a mixture containing 6 ml of conc. sulphuric acid in 30 ml alcohol. The precipitate is then dried, ignited and weighed as Ta_2O_5. The results are shown in the Table 1.

Table 1. *Separation of Niobium and Tantalum from Each Other*

	Ta_2O_5 taken g	Nb_2O_5 added g	Ta_2O_5 obtained g	Test for Nb
1.	0.0248	0.0960	0.03460	High
2.	0.0496	0.0960	0.05630	High
3.	0.0496	0.04800	0.05140	High
4.	0.0496	0.02400	0.04925	Trace
5.	0.0496	0.01600	0.04925	None
6.	0.0496	0.01200	0.04920	None

Thus, tantalum in a mixture with niobium in ratios less than 1:1 may be freed completely and rapidly by this procedure. In all the above cases the residue of tantalum was brought into solution by fusion with pyrosulphate and tested for niobium with pyrogallol-sulphite reagent[2].

The fact that morin precipitates from the oxalate complex solution only niobium and tantalum, may be utilised for the removal of zirconium as may be seen from the Table 2.

Table 2. *Precipitation of Niobium and Tantalum in the Presence of Zirconium*

	Weight of mixed oxides taken g	Weight of zirconia added g	Weight of oxide obtained g	Difference mg
1.	0.09760	0.01005	0.09755	— 0.05
2.	0.09760	0.02010	0.09755	— 0.05
3.	0.04880	0.02010	0.04865	— 0.15
4.	0.04880	0.03015	0.04870	— 0.10
5.	0.04880	0.08040	0.04865	— 0.15
6.	0.04880	0.24120	0.04870	— 0.10

Composition of the Complexes

Although neither niobium nor tantalum may be weighed as its morin complex, these appear to be definite compounds in which two molecules of the oxide react with 1 of the dye, as is seen from the following data in Table 3.

Table 3. *Composition of the Morinates of Tantalum and Niobium*

	Weight of complex taken g	Weight of Ta_2O_5 obtained g	Molar ratio TaO_2: morin.
1.	0.2872	0.1753	2 : 1
2.	0.3548	0.2160	2 : 1
	Weigth of complex taken g	Weight of Nb_2O_5 obtained g	Molar ratio NbO_2: morin.
1.	0.2571	0.1248	2 : 1
2.	0.3988	0.1929	2 : 1

References

[1] Tomíček, O., and V. Holeček: Chem. Listy **46**, 11 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 51 (1953). — [2] Kryoshlykov, N., and coworkers: Trudy, Leningr. Kracn. chim. techn. Inst. **7**, 103 (1939).

Prof. Dr. Bh. S. V. Raghava Rao, Inorganic Chemistry Laboratory, Andhra University, Waltair, India

---

Chemical Laboratories, Government College, Kota, Rajasthan (India)

Conductometric Studies on the Composition of Mercuric Ferricyanide Complex

By

Ram Sahai Saxena

With 4 Figures in the text

(Eingegangen am 16. Juli 1957)

The precipitation and composition of mercuric ferricyanide has been studied by conductometric titrations between $Hg(NO_3)_2$ and $K_3Fe(CN)_6$ at several concentrations, both by the direct and the inverse methods. The direct titration curves yield two distinct breaks; the first one corresponding to the formation of $KHg[Fe(CN)_6]$ which on addition of excess of $Hg(NO_3)_2$ changes to $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$; the latter indicated by the second break. In the reverse titrations, however, only one point of intersection is observed suggesting the precipitation of $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$. The effect of varying concentrations of alcohol on the end point has been studied.

There is hardly any reference in literature to the study of its composition by physico-chemical methods. Wittstein[8] reported the formation of a yellow precipitate by reacting mercuric nitrate with potassium ferricyanide. In the absence of any decisive views on the composition of mercuric ferricyanide, it was considered worthwhile to make its detailed

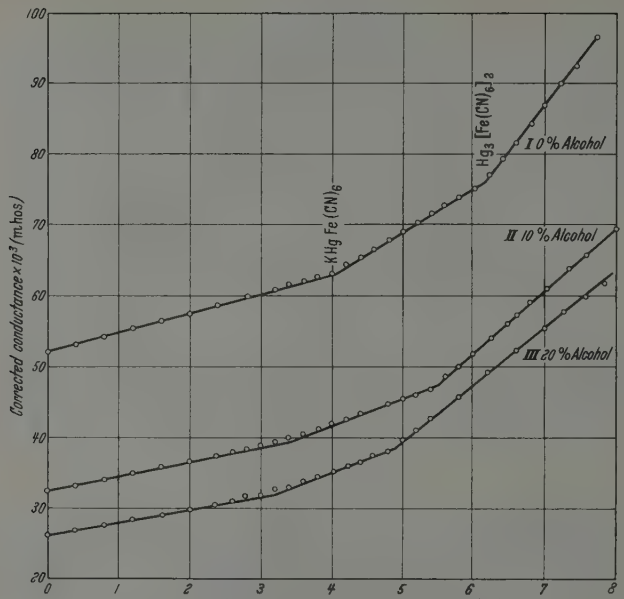

Fig. 1. Direct Titrations

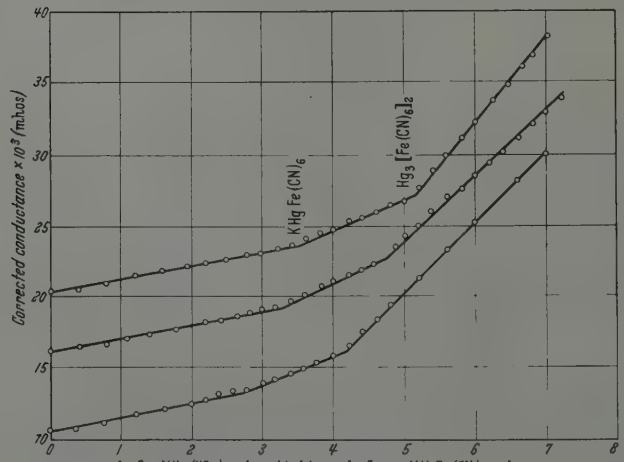

Fig. 2. Direct Titrations

study by applying physico-chemical methods which have yielded more conclusive evidences on the composition of complex metallic ferri- and ferrocyanides (Saxena, R. S., and coworkers)[3]. Whereas the composition of Hg(ic) ferrocyanide[4] and Hg(ous) ferrocyanide[5] has already been studied by potentiometry and that of Hg(ous) ferricyanide by conductometry[6]; this paper incorporates the study of Hg(ic) ferricyanide by conductivity measurements.

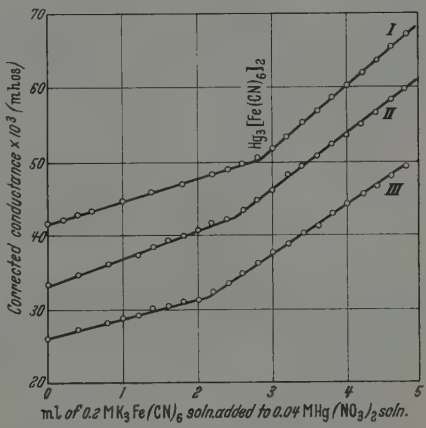

Fig. 3. Reverse Titrations

Experimental

Mercks guaranteed extra pure reagents, $Hg(NO_3)_2$ and $K_3[Fe(CN)_6]$, were used. Air-free conductivity water was used for the preparation of standard solutions and further dilutions. Mercuric nitrate solution was estimated gravimetrically as HgS[7]. The strength of potassium ferricyanide solution was checked by iodometric titrations in presence of zinc sulphate[1].

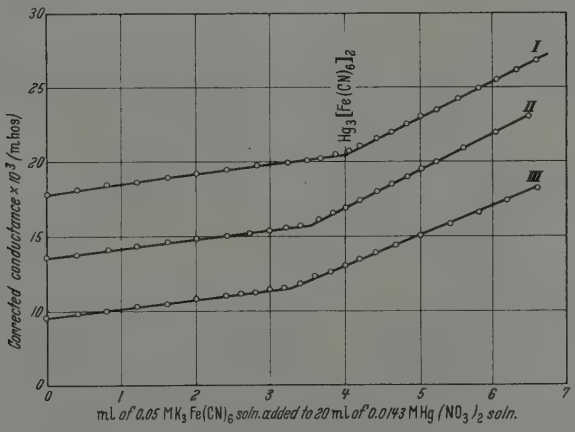

Fig. 4. Reverse Titrations

The conductivities were measured by Kohlrausch Universal Bridge (W. G. Pye, Ltd.). The alternate current was supplied by a low frequency oscillator (1000c/s) and the point of balance was indicated by the minima of sound in the head phone. The conductivity cell was kept immersed in an electrically maintained thermostat.

The conductance obtained after each addition of the reagent was corrected for the dilution effect by multiplying the observed conductance by V/X, where V refers to the total volume of the solution and X is the volume in ml of the reactant already taken in the cell[2]. Curves were plotted between the corrected conductances, thus obtained, and the volume of the titrant. The breaks in the curves correspond to the formation of different compounds. Using different concentrations of the reactants, titrations were performed by the direct and the inverse methods (i. e. when $Hg(NO_3)_2$ solution from the microburette was added to $K_3[Fe(CN)_6]$ solution in the cell and vice versa). Titrations were also done in presence of alcohol up to a total concentration of 20% by volume.

Table 1. *Summary of Observations of Conductometric Titrations*

	Points showing breaks				Formula supported
	in aqueous solutions		in alcoholic solutions		
	calc. ml	observed ml	calc. ml	observed ml	
Direct titrations: M/5 $Hg(NO_3)_2$ added to M/25 $K_3[Fe(CN)_6]$ (Fig. 1)					
I. Break	4.0	4.10	3.60	3.65 (10% alcohol)	$KHg[Fe(CN)_6]$
			3.20	3.25 (20% alcohol)	
II. Break	6.0	6.15	5.40	5.45 (10% alcohol)	$Hg_3[Fe(CN)_6]_2$
			4.80	4.80 (20% alcohol)	
M/10 $Hg(NO_3)_2$ added to M/60 $K_3[Fe(CN)_6]$ (Fig. 2)					
I. Break	3.30	3.45	3.0	3.05 (10% alcohol)	$KHg[Fe(CN)_6]$
			2.67	2.70 (20% alcohol)	
II. Break	5.0	5.10	4.5	4.55 (10% alcohol)	$Hg_3[Fe(CN)_6]_2$
			4.0	4.0 (20% alcohol)	
Reverse titrations: M/5 $K_3[Fe(CN)_6]$ added to M/25 $Hg(NO_3)_2$ (Fig. 3)					
One Break	2.67	2.80	2.40	2.45 (10% alcohol)	$Hg_3[Fe(CN)_6]_2$
			2.13	2.15 (20% alcohol)	
M/20 $K_3[Fe(CN)_6]$ added to M/70 Hg $(NO_3)_2$ (Fig. 4)					
One Break	3.80	3.95	3.42	3.5 (10% alcohol)	$Hg_3[Fe(CN)_6]_2$
			3.04	3.05 (20% alcohol)	

Discussion

The probable reactions between mercuric nitrate and $K_3[Fe(CN)_6]$ can be represented as follows:

1. $K_3[Fe(CN)_6] + Hg(NO_3)_2 = KHg[Fe(CN)_6] + 2\ KNO_3$.
2. $2\ K_3[Fe(CN)_6] + 3\ Hg(NO_3)_2 = Hg_3\ [Fe(CH)_6]_2 + 6\ KNO_3$.

From the strength of solutions of $Hg(NO_3)_2$ (M/5) and $K_3[Fe(CN)_6]$ (M/25), the theoretical titre values required for 20 ml of $K_3[Fe(CN)_6]$ for the formation of $KHg[Fe(CN)_6]$ and $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$ in direct titrations will be 4.0 and 6.0 ml of $Hg(NO_3)_2$ respectively. In the case of reverse titrations, the theoretical values can be calculated accordingly.

In the direct titrations (when $K_3[Fe(CN)_6]$ solution is taken in the conductivity cell) the change in conductivity is due to the formation of

2 molecules of KNO_3 from one molecule of $K_3[Fe(CN)_6]$ according to equation (1) and change of two molecules of $K_3[Fe(CN)_6]$ into 6 molecules KNO_3 according to equation (2), the conductivity of the insoluble complex assumed to be zero.

According to the known values of ionic mobilities ($K^+ = 74.8$, $[Fe(CN)_6]^{3-} = 3 \cdot 97.3 = 291.9$, $NO_3^- = 70.9$), there should be a fall in conductivity as we drop $Hg(NO_3)_2$ soln. from the microburette into $K_3[Fe(CN)_6]$ soln. in the cell in direct titration. But our actual observations from Fig. 1 and 2 are that the conductance increases troughout the titration although the breaks do appear at the significant points. This continuous increase in conductivity can be explained as being due to the presence of dilute HNO_3 which was used in the preparation of mercuric nitrate solution.

In the reverse titrations, the total change in conductivity will be due to the conversion of 3 molecules of $Hg(NO_3)_2$ in the cell into the insoluble complex (conductivity assumed to be zero) and to 6 molecules of KNO_3. According to the ionic conductivities there should be a slight increase during the change. The titration curves show this effect much more conspicuously.

It will be clear from Table 1 and Fig. 1 and 2 that in direct titrations $Hg(NO_3)_2$ added to $K_3[Fe(CN)_6]$ two distinct breaks in curves are obtained at points where the molecular ratio of reactants, $Hg(NO_3)_2$ and $K_3[Fe(CN)_6]$ is as 1:1 and 3:2; corresponding to the formation of $KHg[Fe(CN)_6]$ which on further addition of mercuric nitrate changes to $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$, the latter compound corresponding to the second break. The inverse titrations, however, give only one point of intersection in support of the formation and complete precipitation of $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$ (vide Fig. 3 and 4).

It is observed that when mercuric nitrate soln. is added to potassium ferricyanide, a yellow colloidal soln. is formed in the beginning but soon after the formation and complete precipitation of $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$, the sol coagulates quickly forming a yellow precipitate. In this case the change is so sharp that the equivalence point for the complete precipitation of $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$ can be accurately detected by the coagulation point of mercuric ferricyanide sol formed in the reaction mixture. In the inverse titrations, however, a yellow precipitate is formed quickly but after the end point the solution assumes a colloidal form having a light greenish tinge (particularly in alcoholic solutions).

It may further be noted that in aqueous medium, the observed titre values are slightly higher than the calculated points of equivalence in either case and that in presence of increasing amounts of alcohol, the observed values gradually approach the calculated ones. This may be explained on the basis of adsorption of Hg^{++} and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ions by the

mercuric ferricyanide sol in the direct and inverse titrations, respectively. Alcohol suppresses adsorption and hence, a closer approach to the theoretical values is envisaged by the experimental results.

It is also observed that the precipitate of mercuric ferricyanide dissolves in presence of electrolytes like HCl, KCl, NH_4Cl probably due to the formation of soluble mercury complexes but is insoluble in HNO_3, KNO_3, NH_4NO_3. Hence, $HgCl_2$ could not be used in these experiments.

References

[1] Cumming and Kay: Quantitative Analysis, p. 160. — [2] Davies: The Conductivity of Solutions, p. 238. — [3] Saxena, R. S., and coworkers: J. Indian chem. Soc. **28**, 141, 221, 703 (1951); **29**, 263, 284, 529, 535 (1952); **31**, 53, 319 (1954). — [4] Saxena, R. S., and C. S. Bhatnagar: Z. anorg. allg. Chem. **285**, 90 (1956). — [5] Saxena, R. S., and C. S. Bhatnagar: J. Indian chem. Soc. **31**, 157 (1954). — [6] Saxena, R. S., and B. P. Bhargava: Z. anorg. allg. Chem, **276**, 204 (1954). — [7] Treadwell, W. D., and W. T. Hall: Analytical Chemistry. New York 1930, part II, p. 172. — [8] Wittstein, G. C.: Report. Pharm. **57**, 44 (1836).

Prof. Dr. Ram Sahai Saxena, Department of Chemistry, Government College, Kota (Rajasthan) India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Dritter Teil. *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band Vα. *Elemente der fünften Hauptgruppe (Stickstoff).* Bearbeitet von W. Leithe (unter teilweiser Mitwirkung von A. Fink). XXIV, 244 Seiten mit 50 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. Preis 54,— DM; Ganzleinen 58,— DM.

Mit dem vorliegenden Stickstoffband ist die quantitative analytische Chemie der Elemente der fünften Hauptgruppe abgeschlossen, da Bände, in denen die Bestimmungsmethoden von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut behandelt werden, bereits früher erschienen sind[1]. Während sich die Besprechungen im Handbuch meist auf die anorgischen Verbindungen der Elemente beschränken, sind im Stickstoffband auch die Methoden zur Stickstoffbestimmung in organischen Materialien wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung mitbehandelt. Im übrigen erstrecken sich die beschriebenen Verfahren auf den freien Stickstoff, auf die Metallnitride sowie auf die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff oder beiden Elementen und auf die zugehörigen Ionen. Alle Verfahren sind mit der gewohnten Gründlichkeit und Sorgfalt bearbeitet.

I. P. Alimarin und W. N. Archangelskaja, *Qualitative Halbmikroanalyse.* Aus der zweiten russischen Auflage übersetzt von F. Spiegelberg. XVI, 277 Seiten mit 79 Abbildungen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956. Preis 22,60 DM.

[1] Vgl. diese Z. **134**, 433 (1951/52); **141**, 117 (1954).

Die Verff. verfolgen mit dem vorliegenden praktischen Anleitungsbuch den Zweck, den Chemiestudierenden von vornherein mit dem Arbeiten im Halbmikrobereich vertraut zu machen. Unter Verzicht auf theoretische Erläuterungen werden die Methode und die Technik der Halbmikroanalyse an Hand zahlreicher Abbildungen dargelegt, wobei auch auf die pyrochemische, die kristallmikroskopische, die chromatographische Analyse, die Tüpfel-, Luminescenz- und Spektralanalyse gebührend eingegangen wird (die Verdienste russischer Forscher an der Entwicklung der verschiedenen Analysenarten werden hervorgehoben). Grundlage der qualitativen Untersuchung von Stoffgemischen bildet der klassische Analysengang, der in üblicher Form zunächst auf die häufiger vorkommenden Elemente beschränkt und dann auch auf seltenere Elemente erweitert wird. In einem besonderen Kapitel werden Analysenmethoden für Metalle, Legierungen, Silicate und andere Substanzen beschrieben. Die Identifizierung der im Laufe der Analysengänge isolierten Ionen erfolgt unter weitgehender Benutzung der neueren spezifischen oder selektiven Reaktionen, die, so weit als möglich als Tüpfelreaktionen auf Papier oder Porzellan durchgeführt werden. In einem Anhang ist die Ausstattung eines transportablen Laboratoriums beschrieben, das den Studierenden zur Verfügung steht. Außerdem enthält der Anhang zahlreiche nützliche Nachschlagtafeln. Das Büchlein dürfte für die Chemiestudierenden, besonders aber auch für die Leiter der Anfängerpraktika von Interesse sein.

A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis. An Introduction to the Basic Unit Operations.* XIV, 666 Seiten. The Ronald Press Comp., New York 1956. Preis 15,00 $.

In dem vorliegenden Hilfs- und Anleitungsbuch für das Anfängerpraktikum der quantitativen Analyse legt der Verf. vor allem Wert darauf, den Studierenden mit den wesentlichen Meßmethoden und Operationen auf das Gründlichste vertraut zu machen. Die zugehörigen Erläuterungen nehmen daher einen sehr breiten Raum in dem Werk ein. Die einzelnen Abschnitte umfassen die Meßmethoden und Meßinstrumente [Bestimmung der Masse, des Volumens, der Temperatur, des Gasdrucks, der Strahlung (Spektrophotometrie, Colorimetrie) und der Äquivalenz (Coulometrie, Titriermethoden)], die vorbereitenden Arbeiten (Pflege und Zusammensetzung von Apparaten, Anwendung der Reagentien, Herstellung von Lösungen, aliquote Teilung, Mischen, Zerkleinern) und die analytischen Operationen (Probenahme, Herstellung trennbarer Phasen und mechanische Phasentrennung). Alle Erläuterungen erfolgen an Hand zahlreicher Abbildungen sehr klar und so ausführlich, daß sie auch dem Anfänger verständlich sind. Auf schwierigere physikalisch-chemische Methoden und auf kompliziertere Apparaturen wird nicht eingegangen. Die Anwendung der besprochenen Methoden erfolgt in dem zweiten Hauptteil des Buches, in dem Übungsaufgaben aus der Gravimetrie, Titrimetrie und Colorimetrie für ein Praktikum gebracht werden. Den Abschluß des Werkes bilden eine ausführliche Übersicht über größere Handbücher der quantitativen Analyse und eine Zusammenstellung von Tabellen.

Das Laboratoriumsbuch des sehr bekannten Forschers Benedetti-Pichler ist aus einer mehr als dreißigjährigen Lehrerfahrung heraus geschrieben. Es wird daher zweifellos Studierenden und Leitern chemischer Praktika viele wertvolle Anregungen geben.

W. Prodinger, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.* Vierte umgearbeitete Auflage. (Die chemische Analyse, Bd. 37, herausgegeben von G. Jander). XV, 246 Seiten mit 3 Abbildungen und 10 Tabellen. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1957. Preis geheftet 33,— DM, Ganzleinen 35,60 DM.

In der 4. Auflage des Werkes von PRODINGER werden die gleichen Fällungsmittel behandelt wie in der 3. Auflage[1]; neu erschienene Arbeiten sind sorgfältig berücksichtigt. Von der Aufnahme neu vorgeschlagener Fällungsreagentien (Violursäure, Bismuthiol II, Phenarsazinsäure, 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoesäure) hat der Verf. abgesehen, weil darüber bisher außer den Veröffentlichungen der Autoren keine Erfahrungen von anderer Seite vorliegen. Man darf erwarten, daß die lebhafte Nachfrage nach dem zuverlässigen und sorgfältig bearbeiteten Werk von PRODINGER auch in der neuen Auflage anhalten wird.

P. DELAHAY, *Instrumental Analysis*. XI, 384 Seiten. The Macmillan Company, New York 1957. Preis 7,90 $.

Als instrumentelle Analyse werden Analysenmethoden bezeichnet, die Apparate zur Bestimmung physikalischer Größen benutzen und die in den üblichen Vorlesungen über analytische Chemie (in USA) nicht behandelt werden. Der Verf. teilt die Verfahren in 3 Gruppen ein, nämlich 1. in Verfahren, die aus der Elektrochemie stammen (Potentiometrie, Voltammetrie und Polarographie, amperometrische und voltametrische Titrationen, Elektrogravimetrie, elektrolytische Trennungen und coulometrische Methoden, Konduktometrie und Hochfrequenzmethoden), 2. in Methoden, die auf der Emission oder Absorption der Strahlung durch die Materie beruhen (Emissionsspektroskopie, Absorptionsspektrometrie und Filterphotometrie, Fluorimetrie, Turbidimetrie und Nephelometrie, Ramanspektroskopie, Röntgenstrahlenmethoden) und 3. in verschiedene Methoden, die in die 1. und 2. Gruppe nicht passen (Massenspektrometrie und verschiedene Methoden der Gasanalyse, Kernstrahlungsmethoden). Zu allen Verfahren werden die theoretischen Grundlagen ausführlich in sehr klarer, leicht verständlicher Form besprochen, anschließend werden an Hand von einfachen Skizzen die Apparate beschrieben und es wird die Durchführung der Bestimmungsmethoden erläutert. Jedem Kapitel ist eine ausführliche Bibliographie angeschlossen, außerdem sind Aufgaben zusammengestellt, die der Studierende auf Grund von bestimmten Veröffentlichungen in der Literatur (die angeführt werden), lösen soll. In dem letzten Kapitel des Werkes werden mehr als 50 Laboratoriumsversuche beschrieben, die den Studierenden instand setzen sollen, das im theoretischen Teil Gesagte zu überprüfen und die verschiedenen Analysenverfahren grundsätzlich kennen zu lernen. Analysenvorschriften zur Untersuchung praktisch vorkommender Materialien werden nicht gegeben. In dieser Hinsicht wird auf die Literatur verwiesen.

P. W. DANCKWORTT und J. EISENBRAND, *Luminescenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysen-Lampen*. 6. erweiterte Auflage. VIII, 328 Seiten mit 60 Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie 22 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1956. Preis 24,— DM.

Das bestbekannte, viel benutzte Werk hat in seiner 6. Auflage gegenüber den früheren Auflagen[2] wieder wesentliche Erweiterungen erfahren. Sie betreffen im Textteil besonders den Abschnitt über die quantitativen Messungen, in welchem mehrere Kapitel neu geschrieben sind. Die Zusammenstellung der Literatur ist mit insgesamt 2072 Zitaten (gegenüber 1601 Zitaten in der 5. Auflage) wieder auf den neuesten Stand gebracht. Sie nimmt nun 95 Buchseiten in Anspruch.

G. H. OSBORN, *Synthetic Ion-Exchangers. Recent Developments in Theory and Application*. VIII, 194 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1955. Preis 30 sh.

[1] Vgl. diese **Z. 142, 361** (1954).

[2] Besprechung der 4. Aufl. vgl. diese **Z. 119, 128** (1940).

Der Verf. gibt eine Übersicht über die seit einigen Jahren immer stärker in Gebrauch kommenden Harzaustauscher. Zunächst werden die Struktur, die allgemeinen Eigenschaften, der Einfluß der Vernetzungsgrades, die Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustausches (Gleichgewicht, Kinetik) usw. behandelt. Es folgt eine Besprechung der in Amerika im Handel befindlichen Austauscher (Amberlite, Dowex, Zeo-Karb, Duolite). Von den Anwendungsgebieten der Harzaustauscher werden die therapeutischen Anwendungen kurz erwähnt, auf die mannigfachen Anwendungen in der analytischen Chemie wird ausführlich eingegangen. In besonderen Kapiteln werden dann die Umsetzungen mit wenig löslichen Stoffen, die Trennung stark dissoziierter Stoffe von wenig oder gar nicht ionisierten und schließlich die Austauschermembranen besprochen. Über die Hälfte des Buches (103 Seiten) ist der Bibliographie vorbehalten, die alle Veröffentlichungen über die Harzaustauscher umfaßt, die der Verf. erreichen konnte. H. KURTENACKER

Spektralanalyse. T. TÖRÖK[1] beschreibt ein *Auswertegerät für die Spektralanalyse.* womit die gesuchte Konzentration in Kenntnis der Gerlach- und Scheibe-Schöntagschen Homologkonzentration und mit Hilfe der transformierten Schwärzungs- bzw. Schwärzungsunterschiedwerte[2] rasch und einfach bestimmt werden kann. Das Gerät besteht aus zwei gegeneinander vertikal verschiebbaren Skalen log c und ΔP sowie einem Projektionslineal und ist nach der modifizierten Dreilinienmethode konstruiert. Bei nahe zueinander liegenden Linien ergibt sich aus dem ΔP-Wert die Konzentration unmittelbar. Bei weit voneinander liegenden Linien Z und G werden die P_z- und P_g-Werte aus zwei verschiedenen Stellungen der ΔP-Skala projiziert, durch Verschieben der log c-Skala wird die gesuchte Konzentration erhalten. (Prinzipskizzen im Original.) Die Auswertung von Brückenspektren ist ähnlich. J. PLANK

W. SCHMIDT[3] berichtet *über einen neuen Spektrographen mit Direktablesung zur quantitativen Schnellanalyse von NE-Metallegierungen.* Verf. gibt zunächst einen kurzen Überblick über handelsübliche Analysenautomaten, um dann eine etwas eingehendere Beschreibung des Hilger Direct Reading Attachment und seiner Arbeitsweise zu geben. Auf Einzelheiten wird nicht eingegangen. Als Funkenerzeuger steht eine Hilger BNF-Spectrographic Source Unit zur Verfügung. Aufgabe des Gerätes ist es, Aluminiumlegierungen zu analysieren. Dabei handelt es sich hauptsächlich um: *1. Al-Cu-Si-Legierungen* mit 2—7% Cu, 3—7% Si, 0,5 bis 2,5% Zn, übrige Komponenten 0—1%. *2. Al-Si-Legierungen* mit 7—13% Si, 0—1,5% Cu, übrige Komponenten 0—1%. *3. Al-Mg-Legierungen* mit 1,5—10% Mg, 0—1,5% Si, übrige Komponenten 0—0,6%. Zehn Legierungsbestandteile können in einer Zeit von 2 min bestimmt werden. Als Elektroden dienen in einer Kokille gegossene Scheiben von 60 mm Durchmesser und rund 5 mm Dicke, die gegen Spektralkohlestäbchen abgefunkt werden. Die zu erzielende Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse wird durch Betriebszahlen belegt. Verf. gibt als mittleren Fehler bei diesen Legierungstypen etwa 2% an.

F. ROSENDAHL

Flammenphotometrie. H. H. WILLARD, K. A. VAN LENTE und R. E. VAN ATTA[4] beschreiben *einen flammenphotometrischen Praktikumsversuch* für Studenten, bei

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 357—367 (1957). Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest (Ungarn).

[2] Siehe TÖRÖK, T.: Acta chim. Acad. Sci. hung. 8, 373 (1956); vgl. diese Z. **154**, 31 (1957).

[3] Z. Metallkunde 48, 296—300 (1957). Karl Schmidt Metallschmelzwerk G.m.b.H., Stuttgart-Vaihingen.

[4] J. chem. Educat. **34**, 192—193 (1957). Southern Illinois Univ., Carbondale, Ill.

dem die qualitative und quantitative Analyse geübt werden soll. Es sollen Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium mit der blauempfindlichen Zelle oder Lithium, Kalium und Barium mit der rotempfindlichen Zelle des Beckman-Spektralphotometers Modell B unter Verwendung einer Knallgasflamme bestimmt werden. Die Dauer des Versuchs, der in allen Einzelheiten beschrieben ist, beträgt 2 Stunden. F. ROSENDAHL

Für die Bestimmung und das Einstellen der Aktivität von Adsorbentien bei der Chromatographie haben K. J. KEUNING, G. J. VAN DIJK und M. J. WIGGERS DE VRIES[1] einen Schütteltest entwickelt. Dabei wird das zu prüfende Adsorbens (Al_2O_3 u. dgl.) in einer Menge von 2 g mit 10 ml einer Lösung, die den zu adsorbierenden Stoff im Elutionsmittel gelöst enthält, geschüttelt. Die angewendete Substanzmenge soll dieselbe sein wie bei der Chromatographie selbst. Die Aktivität des Adsorbenses ist dann geeignet, wenn 50% adsorbiert werden. Als Testsubstanzen werden *Vitamin A* und *β-Carotin* gewählt. Durch spektrophotometrische Messung lassen sich die adsorbierten, bzw. die nicht adsorbierten Mengen leicht berechnen. Mit Hilfe dieser einfachen Methode kann man nicht nur die Aktivität von Adsorbentien bestimmen, sondern auch leicht die Aktivität von z. B. Al_2O_3 durch Wasseraufnahme auf die gewünschte Höhe einstellen, weiterhin prüfen, ob sich ein Adsorbens durch ein anderes ersetzen läßt; außerdem kann man damit die geeignete Zusammensetzung eines Elutionsmittels prüfen. Dieser Schütteltest ist für eine Säule von 10 cm Länge und 10 g Al_2O_3 ausgearbeitet. 40%ige Adsorption ist für eine rasche Elution ausreichend. Wenn langsamere Elution gewünscht wird oder dünnere Säulen mit weniger Adsorbens benutzt werden sollen, dann muß auf höhere Adsorption etwa bis zu 60% geachtet werden. L. ACKER

Eine Anordnung zur Ausführung rascher ionophoretisch-chromatographischer Trennungen im Ultramikromaßstab beschreibt B. M. TURNER[2]. Die Anordnung wird in Verbindung mit einem Mikroskop (30—375fache Vergrößerung) benutzt. Ihr Kernstück ist ein sorgfältig gereinigter Objektträger, dessen Unterseite einem mit der Hauptmenge der Lösung beschickten Feuchtraum zugewandt ist. Mit Hilfe eines Mikromanipulators und einer Mikropipette wird ein Tropfen der Analysenlösung (1—100 $\mu\mu$l) an die Unterseite des Glases gehängt. Sein Volumen V wird aus den Radien r und der Anzahl n der mit einem Beck-Vertikalilluminator und monochromatischem Licht (Wellenlänge λ) erzeugten Interferenzringe berechnet: $V = {}^1/_4 \cdot \pi \cdot \lambda \ (r_1^2 + 2\,r_2^2 + \ldots + 2r_{n-1} + {}^3/_2\,r_n^2 + {}^1/_2\,r_{n+1/2})$ ml. Auf dem Glas bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm aus (0,01—10 μ), innerhalb dessen die Trennung vonstatten geht. Dem Flüssigkeitsfilm wird aus der Dampfphase Salzsäure oder Trichloressigsäure zugeführt. Nach Gleichgewichtseinstellung wird über zwei Platinelektroden für die Dauer von 20—180 sec eine Gleichspannung von 30—70 V/cm angelegt, danach wird gasförmiges Ammoniak zugeführt und der Film getrocknet. Die auf einer Strecke von 0,25—5,0 mm getrennten Substanzen heben sich im auffallenden Licht von der übrigen Glasfläche gut ab, von der sie sich hinsichtlich ihrer Hydrophobizität unterscheiden und deshalb zu andersartiger Kondensation von Luftfeuchtigkeit führen. Die Größen der unter dem Mikroskop beobachteten Zonen sind ein Maß für die Mengen der einzelnen Komponenten. H. HARTKAMP

---

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 747—756 (1957). N. V. Philips-Roxane, Weesp (Holland).

[2] Nature (London) **179**, 964—965 (1957). Turner Lighter Spares and Components, Ltd. London NW 4.

Gaschromatographie. R. H. Munch[1] behandelt *die Prinzipien und Methoden der Gasadsorptions- und Gasverteilurgschromatographie.* Die Arbeit enthält Angaben zur apparativen Technik — Aufbau der Kolonnen, Probenzuführung, Elution, Detektor, Fraktionssammler, Art und Arbeitsbereich der stationären Phasen —, Angaben über die die Trennungen und Nachweise beeinflussenden Faktoren — Temperatur, Geschwindigkeit des Trägergasstromes, Wärmeleitfähigkeiten der zu trennenden Komponenten, Zusammenhänge zwischen Struktur und Retentionsvolumen — und schließlich zahlreiche Analysenbeispiele — Trennungen von *aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Chlorkohlenwasserstoffen, Äthern, Estern, Ketonen, Carbonsäuren* u. a. m.

In ähnlicher Form werden die *praktischen Anwendungen der Gaschromatographie* auch von W. Leithe[2] zusammenfassend dargestellt. Verf. geht dabei näher auf die verschiedenen Typen von Detektoren und sonstigen Nachweismöglichkeiten — Wärmeleitfähigkeitsmessung, Ausfrieren und Wägung, Titration saurer und basischer Komponenten, Gasdichtemessung, β-Strahlen-Ionisation, Wasserstoff-Flammendetektor, Ultrarotabsorption, Volumetrie — und deren Anwendungsbereiche ein sowie auf die Gesichtspunkte, die die Auswahl der stationären Phase bestimmen. Qualitative und quantitative Anwendungen der Gaschromatographie werden an einigen Beispielen erläutert.

K. Wencke[3] hat die *gasabsorptionschromatographische Bestimmungsmethode für Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan*[4] verbessert. Die Apparatur wird auf 20,0 $\pm$ 0,1° C temperiert. Die mit Aktivkohle beschickte Kolonne ist jetzt 210 cm lang und 5 mm weit. Die mit 0—6 ml der einzelnen Komponenten aufgestellten Eichkurven (Bandenhöhe) sind bei einem Trägergasstrom (meistens H_2) von 30—50 ml/min von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig. Wasserstoff kann an der gleichen Kolonne mit Stickstoff als Trägergas bestimmt werden. Sauerstoff und Stickstoff werden nicht getrennt. Kohlendioxyd und höhere Kohlenwasserstoffe lassen sich nur sehr schwer eluieren, so daß sie bei der Anwendung des Verfahrens zur Analyse von Stadtgas gesondert bestimmt werden müssen.

Die Trennung von Diboran, Tetraboran, Pentaboran und Dihydropentaboran sowie von Diboran und Äthan gelingt nach J. J. Kaufman, J. E. Todd und W. S. Koski[5] durch Gasverteilungschromatographie an einer mit Paraffinöl, Octoil S oder Trikresylphosphat auf Kieselgur (Celite 545) beschickten Kolonne (Kupferrohrspirale) von etwa 6 mm ⌀ und etwa 2,8 m Länge. Als Trägergas dient Helium, als Detektor eine mit Thermistoren (Veco M 142) ausgerüstete Wärmeleitfähigkeitsmeßbrücke. Wegen der Luftempfindlichkeit der Borane wird die Anordnung im Vakuum betrieben. Die Proben (0,5 ml Gas unter Normalbed.) werden nach sorgfältiger Entgasung der Kolonne und Spülung mit Helium in einen Arm einer Gasschleife destilliert und von dort mit dem Trägergasstrom (24—111 ml/min) in die Kolonne geführt. Am Kolonnenausgang werden die einzelnen Komponenten in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ausfrierfallen aufgefangen. Mit dieser Anordnung (Prinzipskizze im Orig.) werden Diboran, Tetraboran und Pentaboran vollständig getrennt und in der angegebenen Reihenfolge eluiert, und zwar am schnellstens auf Paraffinöl; Octoil S und Trikresylphosphat ergeben größere Retentionsvolumina. Ebenso kann Diboran (3,5 min) von geringen Mengen aus der Herstellung stammen-

[1] Rec. Chem. Progr. **18**, 69—101 (1957). Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo. (USA).
[2] Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 141—148 (1957). Österr. Stickstoffwerke AG., Linz.
[3] Chem. Techn. **9**, 404—406 (1957). Inst. Katalyseforsch., Akad. Wiss. Berlin.
[4] Wencke, K.: Chem. Techn. **8**, 728 (1956); vgl. diese Z. **157**, 432 (1957).
[5] Analyt. Chemistry **29**, 1032—1035 (1957). John Hopkins Univ., Baltimore, Md.

den Äthans (2,8 min) oder Diäthyläther (1,5 min) an einer Octoil S-Kolonne bei 60°C getrennt werden; dabei tritt wegen der kurzen Retentionszeiten keine Zersetzung auf. Dihydropentaboran zerfällt beim Chromatographieren je nach der vorgegebenen Menge mehr oder weniger vollständig in Diboran und Tetraboran. Seine Anwesenheit in der Probe ist an der charakteristischen Gestalt der Registrierkurven zu erkennen. Die so isolierten Borane sind sehr rein.

Thermochromatographie in der Gasphase. H. Kögler[1] berichtet über gaschromatographische Trennungen von Kohlenwasserstoffgemischen (Paraffinen und Cycloparaffinen, Olefinen, Benzolhomologen) mit bis zu 19 Komponenten an einer Kolonne, deren Temperatur mittels eines in der Längsachse der Kolonne eingeschmolzenen Heizleiters kontinuierlich oder stufenweise regelbar ist. Dadurch wird die Analyse von Proben mit weitem Siedebereich in verhältnismäßig kurzer Zeit möglich. Die Analysendauer läßt sich durch Verwendung zweistufiger Kolonnen mit verschiedenen Adsorbentien noch weiter vermindern (8 min). Die durch die Temperaturänderungen bewirkten Viscositätsänderungen unterdrückt der Verf., indem er das Trägergas über ein Nadelventil unmittelbar aus der unter hohem Druck stehenden Gasflasche entnimmt. Verf. behandelt ausführlich die quantitative Ermittlung der eluierten Komponenten aus den am Kolonnenausgang interferometrisch gemessenen Brechzahlen oder aus den Messungen der Wärmeleitfähigkeit. — Verf. arbeitet sowohl adsorptions- als auch verteilungschromatographisch, wobei als Adsorbens bzw. als Träger für die flüssige Phase Aluminiumoxyd oder Silicagel benutzt wird. H. Hartkamp

Eine Einrichtung zur quantitativen Elution von Substanzen aus Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen und zu ihrer Übertragung auf andere Papiere beschreibt G. Biserte[2]. Die Einrichtung besteht 1. aus der Elutionskammer, einem 4 cm hohen Plexiglasblock mit einem vertikalen Führungsschlitz von 5 cm Länge und 2 mm Breite und mit einigen engen seitlichen Durchbohrungen, 2. einer 15 × 15 cm großen, 5 mm starken Unterplatte aus Plexiglas, die in der Mitte ebenfalls mit einem Schlitz von 5 cm Länge und 2 mm Breite versehen ist, und 3. einer 30 × 15 cm großen Grundplatte aus 5 mm dickem Plexiglas, in deren Mitte eine rechteckige Öffnung (5 × 2,5 cm) angebracht ist. Das zu eluierende, rechteckige Papierstück wird in den Schlitz der Elutionskammer eingeführt und mit Nadeln festgehalten. Das gegebenenfalls spitz zugeschnittene untere Papierende reicht durch den Schlitz der Unterplatte, auf welcher die Elutionskammer steht und wird dort umgefaltet, so daß es dem zweiten Papierbogen, auf den die Substanz übertragen werden soll und der zwischen Grundplatte und Unterplatte eingepreßt ist, fest anliegt. Die Öffnung der Grundplatte muß dabei unter dem Schlitz liegen. Das Elutionsmittel wird dem oberen Papierende durch eine Injektionsspritze zugeführt, an deren Auslaufspitze eine Capillare (1 mm ⌀) angesetzt ist und deren Kolben mit Hilfe eines langsam laufenden Elektromotors (1 U/Tag) über ein Mitnehmergetriebe gleichmäßig und langsam vorangetrieben wird. Unterhalb der Öffnung der Grundplatte wird in passendem Abstand eine Heißluftdusche (z. B. Haartrockner) angebracht, deren Luftstrom das auf dem „Empfängerpapier" ankommende Eluat sogleich eintrocknet, so daß die eluierte Substanz in einem sehr kleinen Bereich gesammelt wird. Sie kann ohne Schwierigkeiten weiteren chromatographischen oder elektrophoretischen Trennungen unterworfen werden. Die Elutionsdauer hängt von der Substanz, vom Elutionsmittel und vom Papier ab. — Die beschriebene Anordnung läßt sich auch zum Einengen verdünnter Ausgangslösungen verwenden.

H. Hartkamp

[1] Chem. Techn. **9**, 400—403 (1957). VEB Kombinat „Otto Grotewohl", Böhlen.
[2] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 661—664 (1957). Fac. Méd. Pharm. Lille (Frankreich).

Elektrophorese. *Ein Gerät für die kontinuierliche Papierelektrophorese von Proteinen,* das in den wesentlichen Merkmalen dem Verfahren von W. GRASSMANN und K. HANNIG[1] entsprechend arbeitet, wird von G. L. SELDEN und U. WESTPHAL[2] beschrieben. Die aus Lucite gefertigte feuchte Kammer ist mit einem Rahmen für die 50 cm hohe „Trennkammer" versehen, darunter ein weiterer für die 23 cm hohe „Sammelkammer" mit 20 Fraktionsröhrchen. Der Whatman-3 MM- oder Eaton-Dikeman-641-Papierbogen, nach Abb. 1 geschnitten, wird aufgehängt und durch drei Tröge versorgt: in der Mitte mit Pufferlösung, seitlich mit Elektrodenwaschlösung. Die Platinelektroden werden mit Kunststoffschienen (U-förmig) angelegt und mit einem Baumwoll- oder Mullstreifen angepreßt, so daß noch Raum zum Durchlaufen von Waschlösung frei bleibt und der Kontakt mit dem Papierbogen sichergestellt ist. Konzentrationsänderungen an den Elektroden lassen sich auf diese Weise ausschalten, wenn mit 4 Liter Pufferlösung je Elektrode in 24 Std gespült wird. Sämtliche drei Tröge werden aus großen Vorratsflaschen über einen Niveauregler laufend versorgt. Die zu trennende Lösung wird mittels einer regelbaren Spritzpumpe durch eine 1 mm-Capillare auf den kleinen vorgeklappten Papiertisch von 4×6 mm laufend mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,3 und 13 ml in 24 Std aufgegeben. Ein Ausschnitt im Papierbogen über diesem Tisch bezweckt das erleichterte Aufsaugen dieser Lösung, da dann am Tisch keine Pufferlösung zuströmt. Es wird mit 225 V elektrolysiert, was einem Stromfluß von 23 mA bei 4° C und für Michaelis-Veronal-Pufferlösung (p_H-Wert 8,6) der Ionenstärke 0,05 entspricht. Der Papierbogen wird mit 2%iger Essigsäure, 4%iger Sodalösung, Wasser, Äthylalkohol, Aceton und schließlich nochmals mit Wasser vorgewaschen. Die Probe wird erst aufgegeben, wenn sich ein gleichmäßiger Fluß der Pufferlösung (in etwa 4 Std) eingestellt hat. Zur Kennzeichnung der Wanderwege wird der im Rahmen hängende Bogen mit Luft, anschließend 30 min bei 110° C getrocknet und in üblicher Weise mit Bromphenolblau gefärbt. Je nach Befund werden dann die Fraktionen quantitativ aufgearbeitet. Auch die „Präalbumin"-Fraktion ist nach dieser Methode einwandfrei nachweisbar (0,5%).

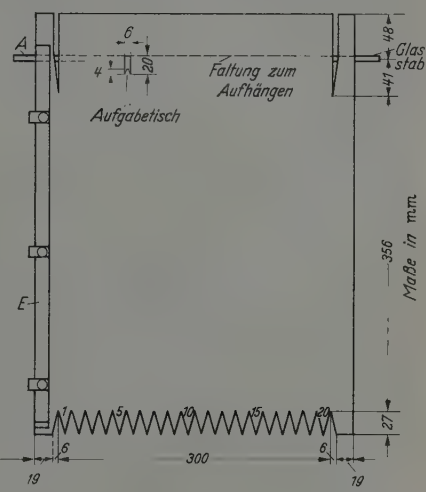

Abb. 1. Papierbogen für die kontinuierliche Elektrophorese nach SELDEN und WESTPHAL

T. POCH[3] hat in einem *Übersichtsreferat die Apparaturen zur papierelektrophoretischen Stofftrennung* beschrieben. Eingegangen wird auf Anordnungen zur Papier-

[1] Naturwissenschaften **37**, 397 (1950).

[2] J. Lab. clin. Med. **49**, 786—792 (1957). Army Med. Res. Lab., Fort Knox, Ky. (USA).

[3] Chem. Techn. **9**, 274—279 (1957). Forsch.-Inst. Chem. Technol., Meinsberg.

elektrophorese bei niederen Spannungen (Verfahren von WIELAND, von DURRUM, von CREMER u. TISELIUS und von KUNKEL u. TISELIUS) und auf die Hochspannungselektrophorese, bei der insbesondere die verschiedenen Wege der experimentellen Beherrschung der Wärmeableitung durch Kühlung, durch organische Flüssigkeiten und durch gekühlte Platten, aber auch die ohne Kühlung arbeitenden Verfahren erörtert werden. Der Bericht berücksichtigt 49 Zitate.

H. REMKY[1] hat eine gesetzmäßige Beziehung *zur photometrischen Auswertung nichttransparenter Papierelektropherogramme* gefunden. Nach Versuchen mit dem Elphor-Gerät nach der Vorschrift von GRASSMANN und HANNIG kann danach der Logarithmus der um 10 vergrößerten Extinktion des transparenten Streifens der Extinktion des nichttransparenten Streifens gleichgesetzt werden. Durch Beziehen der Einzelwerte auf das Maximum der Extinktionskurve sind auch Relativwerte zugänglich. Wird das Maximum = 107 gesetzt, dann bleibt die Gipfelhöhe bei Umsetzung in Werte für transparente Streifen unverändert, und es kann darüber hinaus ein einfaches Nomogramm zur Kurvenentzerrung angegeben werden. Durch das Verfahren werden kleinere Fraktionen mit erhöhter Genauigkeit erfaßt.

F. OEHME und K. SELKMANN[2] haben eine *Apparatur zur Hochspannungslektrophorese* beschrieben, die mit besonderer Rücksicht auf eine gefahrlose Bedienung entwickelt wurde. Die Hochspannung wird an einem Spannungswandler erzeugt, der durch einen Regeltrafo gespeist wird und bei primär 100 V eine Wechselhochspannung von 10 KV liefert. Über ein Gleichrichterrohr wird die Hochspannung in Einwegschaltung gleichgerichtet und über eine Siebkette von Wechselspannung befreit. Dieser Hochspannungsgleichrichter ist berührungssicher in einen Grundkasten eingebaut, über dem die Vitrine steht, in der sich die Elektrophorese-Apparatur befindet. Über Hilfsstromkreise und Federkontakte erfolgt beim Öffnen der Vitrine durch die Schiebetüren automatisch Stromabschaltung im Primärkreis, Einschaltung eines Lichtsignals und Entladung der Siebkondensatoren.

K. CRUSE

Eine Stromquelle mit Stromintegration für automatische coulometrische Titrationen. L. E. SMYTHE[3] hat eine neue Apparatur für automatische coulometrische Titrationen beschrieben, bei der ähnlich wie bei J. S. PARSONS, W. SEAMAN und R. M. AMICK[4] eine Stromintegration über einen Meßmotor erfolgt. Das Versorgungsgerät stellt aber insofern eine Verbesserung dar, als jetzt mit sechs verschiedenen Stromstärken zwischen 5 und 100 Milliamp. gearbeitet werden kann und zudem noch ein „langsam"-Bereich mit 1 Milliamp. zur Verfügung steht, vor allem für Mikrotitrationen, aber auch für die Titration in der Nähe eines Äquivalenzpunktes. Mittels eines automatischen p_H-Titrimeters kann die Umschaltung auf diesen „langsam"-Bereich bei bestimmtem Potential auch automatisch erreicht werden. Die ganzen Schaltungen sind so ausgelegt, daß bei Netzschwankungen von 230 V $\pm$ 20% die Standardabweichung im 10 Milliamp-Bereich noch bei $\pm$ 0,03% liegt. Das in seinem Aufbau in allen Einzelheiten beschriebene Gerät wird an der *coulometrischen Titration von Dichromat mit elektrolytisch erzeugtem Eisen(II)* bei potentiometrischer Endpunktsanzeige in der Anordnung von W. D. COOKE und N. H. FURMAN[5] erprobt. 17 mg Cr in 40 ml werden mit einem

[1] Klin. Wschr. **1957**, 635—636; Augenklinik, Univ. München.

[2] Chem. Techn. **9**, 221 (1957). Akad. Wiss. Berlin u. Inst. Mikrobiol. exper. Therapie, Jena.

[3] Analyst **82**, 228—233 (1957). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (Engl.).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1754 (1955); vgl. diese Z. **152**, 438 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **22**, 896 (1950); vgl. diese Z. **134**, 39 (1951/52).

relativen mittleren Fehler von —0,2%, 0,17 mg Cr in 10 ml mit einem solchen von —0,5% und 0,017 mg Cr in 10 ml entsprechend auf 5% genau erfaßt. Es wird stets mit Blindproben als Ausgangslösung gearbeitet, wodurch sich das Arbeiten unter Stickstoff erübrigt. K. Cruse

Polarographie. *Zur wirksamen Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen für die Polarographie* empfehlen K. Koyama und C. E. Michelson[1] nachdrücklich die Verwendung von Glasfritten als Verteiler beim Durchleiten von Inertgas an Stelle der vielfach üblichen Capillaren. An Versuchen in 2 m Salpetersäure und in 0,1 m Kaliumchloridlösung wird bei Verwendung von Glasfritten drei verschiedener Porositäten in 1 min eine wirksamere Entfernung des Sauerstoffs erzielt als mit 0,4—1,6 mm weiten Capillaren in 45 min. Das Inertgas (Helium oder ein anderes sauerstofffreies Gas) wird bei den Versuchen mit 150 ml/min durch 25 ml Lösung geleitet. K. Cruse

Amperometrische Titrationen. I. Bozsai[2] hat umfassend über *Anwendungen amperometrischer Titrationen in der Metallanalyse* berichtet und im Rahmen dieser Übersicht auch eine Reihe von Bestimmungsmethoden beschrieben, die in der Praxis verwendet werden. Die *direkte Redoxtitration* zur Bestimmung von *Cr*, *V*, *Mn* und *Fe* mit Mohrschem Salz bei + 1,0 V an der rotierenden Platinelektrode (800 U/min) wird eingehend erörtert. Insbesondere wird auf die Fehler eingegangen, die dann leicht als Sprünge in der Diffusionsstrommessung auftreten, wenn die Platinelektrode nicht vor Gebrauch ausgeglüht und in Eisen(II)-Lösung vorbehandelt worden ist, sondern von einer Sauerstoffadsorptionsschicht bedeckt ist. Diese Schicht kann auch durch Einleiten von CO_2 beseitigt werden. Die Bestimmung geringer Vanadiumgehalte (0,1—0,5% V) neben 16—20% W und 5% Cr in Stahl ist auf ± 0,01% möglich, wenn 5 g in Phosphorschwefelsäure gelöst, mit Salpetersäure klar gekocht (Oxydation der Carbide) und auf 100 ml aufgefüllt bei 10° C mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung an der langsam rotierenden Elektrode so titriert werden, daß höchstens 1—2 Tropfen Permanganat im Überschuß sind. Nach 2—3 min wird mit 0,1 n Oxalsäure bis zum Anfangswert der Stromstärke zurücktitriert und die Vanadiumbestimmung mit Fe^{II}-Lösung angeschlossen. Kleine Cr-Gehalte werden in der mit Salpetersäure oxydierten und NO-frei gekochten Lösung nach Oxydation mit 10 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung unter Zusatz von 2 ml 0,5%iger Silbernitratlösung aufgekocht und nach Zugabe von 2 ml 5%iger Natriumchloridlösung titriert, wobei V mitbestimmt wird. Eine Vorschrift für *Martinschlacken* ist angegeben. *Aluminiumlegierungen* sind nach den gleichen Angaben analysierbar: Aus 1 g können 10^{-3}% als Verunreinigung noch bestimmt werden. Für die Manganbestimmung (als Permanganat) wird als untere Grenze ein Gehalt von 5 µg in 50 ml angegeben. — Von den *indirekten Redoxtitrationen* sind die chromatometrischen Bestimmungen von *Sb*, *As*, *Bi* und *Te* erörtert und Vorschriften angegeben: Für Sb die Oxydation mit Dichromat und Titration mit Fe^{II}-Lösung in Knopscher Lösung [Cu, Ag, Bi, Pb und Sn(IV) sind ohne Einfluß], auch neben As (Abtrennung als Ammoniummagnesiumarseniat), für *Te in Anodenschlamm* (Aufschluß mit Na_2O_2, Reduktion in salzsäurer Lösung mit $Ca(H_2PO_2)_2$, Lösen in Salpetersäure, Abrauchen mit Schwefelsäure und Titration überschüssigen Dichromats) ferner zur Bestimmung von *Ti* und von *Co* (mit $K_3Fe(CN)_6$ und Rücktitration mit Co bei 0 V) bis zu 10 µg in 50 ml (vor allem in Stählen und anderen Legierungen). Für die *Fällungstitration* werden Vorschriften zur Bestimmung von geringen Mengen *Ag* in Cu und Kupferlegierungen bei + 0,05 V mit Bromid (Fehler unter 1%) und

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1115—1116 (1957). General Electric Co., Richland, Wash.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 195—222 (1956). Csepel Eisen- u. Metallwerke, Budapest (Ungarn).

von *Zn* mit $K_4Fe(CN)_6$ bei + 1 V angegeben. Abschließend werden amperometrische Titrationen von Säuren und Metallen mit Lauge beschrieben, die für Cu, Ni, Zn, Co, Al und Fe bei + 1,5 V mit 0,1 n Natronlauge unter Luftausschluß ausgeführt werden und gute Genauigkeiten liefern. K. Cruse

Dead stop-Titration. T. Enoki und K. Morisaka[1] berichten über Versuche zur Titration von *Säuren und Basen* mittels der sogenannten derivativen polarographischen Titration, der Dead stop-Methode und der potentiometrischen Polarographie an zwei Antimonelektroden. Bei Titration von 0,01 n Salzsäure und Phosphorsäure mit 0,01 bis 0,1 n Natronlauge werden sehr gute Äquivalenzpunktsanzeigen erhalten. Bei Dead stop-Titrationen wird unabhängig von der Rührgeschwindigkeit (50—300 U/min) der stets gleiche Äquivalenzpunkt erhalten. Mit steigender Rührgeschwindigkeit werden die Titrationskurvenäste steiler.

In einer zweiten Mitteilung zeigen T. Enoki und K. Morisaka[2], daß sich *acidimetrische Titrationen* nach diesen Methoden auch an Platinelektroden ausführen lassen, wenn Wasserstoffperoxyd oder Hydrochinon zugesetzt wird, deren Einfluß in Mengen von 10—200 mg je 10 ml 0,1 n Säure in 100 ml systematisch untersucht wird. K. Cruse

Zur Ausführung von Hochfrequenztitrationen bei höheren Konzentrationen hat E. S. Lane[3] ein Hochfrequenztitrimeter für 250 MHz beschrieben und erprobt, das nach Angaben von R. W. Stelzner and M. T. Kelley[4] gebaut ist und einen sogenannten „parallel-transmission-line"-Oscillator darstellt. Dieser erlaubt bei elektronisch stabilisierter Versorgung Änderungen der Bedämpfung des Feldes durch die Becherzelle als Änderungen einer Gitterwechselspannung zu messen, die hier durch Kompensation, also nach einer Nullmethode (Galvanometer) gemessen wird. Beschrieben werden die *Titration von Salzsäure mit 1 n Natronlauge* (auch bei Elektrolytzusatz) und von *0,1 n Silbernitrat mit 0,1 n Kaliumchlorid*. Ferner wird berichtet über die *Kaliumbestimmung durch direkte Titration* in 0,05 n Essigsäure *mit 0,1 n Lösung von Tetraphenyloborat* und die *Bestimmung von Quecksilber(II) als Kupferpropylendiaminquecksilberjodid* (gefällt nach H. F. Walton und H. A. Smith[5] und ohne Trocknen in Eisessig gelöst) durch Titration mit 0,1 n Überchlorsäure in Eisessig. Außerdem werden *komplexometrische Titrationen* mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure *(Th)* bzw. der Nitrilotriessigsäure *(Cu)* bei höheren Konzentrationen als bisher, und schließlich noch die Titration des Chelates aus *Uranylion* und Natriumsalicylat bzw. Oxin durch Zugabe von Kaliummethylat in Methanol beschrieben. K. Cruse

Die radioaktiven Analysenmethoden beschreibt C. F. Weiss[6]. Er geht zunächst kurz auf Analysen mit radioaktiven Indicatoren, zum Beispiel die *Hevesy-Paneth-Analyse* und die *Verdünnungsanalyse* ein. Anschließend beschreibt er etwas ausführlicher die *Aktivierungsanalyse*, wobei er insbesondere auf die notwendigen Voraussetzungen für eine störungsfreie Analyse hinweist. Zum Schluß behandelt er noch die Verwendung von Absorptionsmessungen von Neutronen bestimmter Energie (Bestimmung der Durchlässigkeit) für analytische Zwecke (Neutronenschwächungsanalyse). Diese Methode geht von der Tatsache aus, daß das 1/v-Gesetz

[1] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 121—125 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College Pharm., Osaka (Japan).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 125—128 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.).

[3] Analyst **82**, 406—415 (1957). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (Engl.).

[4] U.S. Atomic Energy Comm. Rep. ORNL-1742 (1955).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 406 (1956); vgl. diese Z. **153**, 295 (1956).

[6] Chem. Techn. **9**, 262—266 (1957). Inst. für angew. Radioaktivität, Leipzig.

für den Einfangsquerschnitt von Resonanzpeaks überlagert wird. Bestrahlt man die Probe mit Neutronen, welche die Resonanzenergie des gesuchten Elementes besitzen, so wird die Durchlässigkeit besonders klein sein. Voraussetzung für die Methode ist ein großer Neutronenfluß mit einer definierten Energie, was jedoch mit einem großem apparativen Aufwand verbunden ist. H. MÜNZEL

Chemische Analyse von Oberflächen durch kernphysikalische Methoden. S. RUBIN, T. O. PASSELL und L. E. BAILEY[1] beschreiben die qualitative und quantitative Untersuchung von Oberflächen durch Aktivierungsanalyse mit Protonen bzw. Deuteronen oder durch Messung der Streuwinkel. Die beiden Methoden ergänzen einander, da die erste insbesondere für leichte Kerne und die zweite für schwere Kerne anwendbar ist. Da die aufgeschossenen geladenen Teilchen nur eine Eindringtiefe in die Targetoberfläche von einigen Mikron besitzen, ist dadurch eine definierte Oberflächenanalyse, welche die einzelnen Elemente noch bis zu 10^{-8} g/cm^2 nachzuweisen gestattet, möglich. Die für das Verfahren benötigten monoenergetischen Protonen bzw. Deuteronen werden zunächst in einem 2 MV-van der Graaf-Generator beschleunigt und dann in einem magnetischen 90°-Analysator selektiert. Das Target wird in den Brennpunkt des Teilchenstrahles gebracht, welcher in einer auf den Analysator folgenden elektrostatischen Linse focussiert worden ist. Für die Aktivierungsanalyse benutzt man zur Auswertung entweder die bei der Kernreaktion direkt entstehende Strahlung oder mißt die Aktivität der erzeugten Nuklide. Als Beispiele für die erste Variante geben die Autoren die *Bestimmung von Fluor in Opalglas* (^{19}F (p 1,4 MeV, $\alpha\gamma$)^{16}O; gemessen werden die entstehenden γ mit 6—7 MeV) und die *Bestimmung von Kohlenstoff* (^{12}C [d, p] ^{13}C), N (^{14}N [d, p]^{15}N) *und Sauerstoff* (^{16}O (d,p) ^{17}O) *an einer Stahloberfläche*, welche einer Explosion ausgesetzt war (gemessen werden dabei die entstehenden Protonen, welche charakteristische Energien besitzen). Da die gemessene Strahlung unmittelbar nach der Bestrahlung (Intervall kleiner als 10^{-11} sec) auftritt, ist die Aktivität stets direkt proportional dem Teilchenstrom. Anders ist dies jedoch bei der zweiten Variante, da hier entsprechend der Halbwertszeit des entstehenden Radionuklids eine Verzögerung eintritt. Verff. umgehen diese Schwierigkeit, indem sie ihren Teilchenstrom mit einem Integrator registrieren, dessen Zeitkonstante gleich der reziproken Zerfallskonstante des Nuklides ist. Dadurch ist die Integratoranzeige stets direkt proportional der Zahl der im Moment vorhandenen radioaktiven Atome. Als Beispiele werden die *Bestimmung von Na (in Glasoberflächen)* und die *Bestimmung von Stickstoff* angeführt. Diese Methode ist jedoch nur für die leichten Atome (bis einschließlich Al und S) brauchbar, da nur diese mit den benutzten Teilchen (Energie$<$ 2 MeV) meßbare Ausbeuten einer Kernreaktion ergeben. — Die Untersuchung durch Messung der elastischen Streuung beruht auf der Abhängigkeit des Streuwinkels bzw. der dem gestreuten Teilchen verbleibenden Energie von der Masse des Targetnuklids. Die gestreuten Teilchen werden mittels eines magnetischen 180°-Analysators selektiert. Wenn nur unmittelbar an der Oberfläche gestreut würde, besäßen die den einzelnen Elementen zuzuordnenden Peaks sehr steile Flanken. Aus der Peakhöhe kann auf die Konzentration des betreffenden Elementes in der Targetoberfläche geschlossen werden. Ist das gesuchte Element auch noch in tieferen Schichten (bis zu einigen Mikron) in der Targetoberfläche enthalten, so verbreitert sich der Peak nach einer Seite. Aus der Form des Peakes ist ein Rückschluß auf den Konzentrationsverlauf in der Oberfläche möglich. Es können jedoch auf diese Weise nur thermisch beständige Materialien mit glatten Oberflächen untersucht werden. Als untersuchte Beispiele

[1] Analyt. Chemistry **29**, 736—743 (1957). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. (USA).

werden angegeben: Stahloberflächen (gefunden: C, O, Ag-Sb, Pb-Hg) und Al-Oberflächen, auf denen Aerosole (Staub) niedergeschlagen worden ist (gefunden: C, O, Si, P, S, Fe). H. MÜNZEL

Die relative Rückstreuung der β-Teilchen von ^{90}Y (2,18 MeV) durch Materie untersucht R. H. MÜLLER[1]. Er kann zeigen, daß die Rückstreuung R (ausgedrückt in Prozenten) durch folgende Gleichung errechnet werden kann: $R = aZ + b$, wobei Z die Ordnungszahl des Elementes und a und b jeweils für eine Periode des periodischen System geltende Konstanten bedeuten. Die Rückstreuung von Verbindungen ergibt sich aus der gegebenen Gleichung unter Verwendung einer mittleren Ordnungszahl $\bar{z} = \frac{n(A_B Z_B) + m(A_C Z_C)}{A_{BnCm}}$. Es bedeuten A das Atomgewicht der Elemente B und C, bzw. das Molgewicht der Verbindung $BnCm$ und Z_x die entsprechenden Ordnungszahlen. Die Rückstreuung von Lösungen steigen im einfachsten Fall (z. B. Alkalihalogeniden in Wasser) proportional zur Konzentration (ausgedrückt in Gewichtsverhältnis von Halogenid zur Lösung) an. Die zur Berechnung des prozentualen Rückstreueffektes notwendigen Konstanten a und b besitzen folgende Werte:

Periode	Z	a	b
II	2—10	1,2311	— 2,157
III	10—18	0,96731	+ 0,476
IV	18—36	0,68582	+ 5,556
V	36—54	0,34988	+ 17,664
IV	54—86	0,26225	+ 22,396

Die Berechnungsmethode besitzt nach den angeführten Beispielen einen relativen Fehler von unter 0,3—0,4%.

Im Anschluß an die vorstehende Mitteilung von R. H. MÜLLER berichtet D. C. MÜLLER[2] über die *Streuung von Beta-Teilchen durch organische Substanzen*. Verf. bestimmt an Kohlenwasserstoffen den negativen Rückstreueffekt des Wasserstoffs. Mit Hilfe der von R. H. MÜLLER (s. oben)[3] angegebenen Gleichungen kann nun die Rückstreuung organischer Substanzen berechnet werden. Isomerie und Aggregatzustand besitzen innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Rückstreuung, während die Absorption stark von der Dichte der untersuchten Substanz abhängt. Ein Ausblick auf eine mögliche analytische Anwendung der erhaltenen Ergebnisse wird im Original gegeben. H. MÜNZEL

Zum Nachweis schwach radioaktiver Strahlungsquellen, deren Strahlungsstärken etwa der von Kaliumchlorid vergleichbar sind, und zur Bestimmung des Ladungssinnes der Strahlung benutzten J.-L. DE HAUSS und R. J. KIRRY[4] eine nach dem Prinzip des Millikanschen Öltröpfchenversuches arbeitende Apparatur (Abbildung im Original). Innerhalb eines Kugelkondensators (8 mm ⌀, 32 Volt) befindet sich eine Kammer, in welche getrockneter Zigarettenrauch eingeblasen wird. Die Rauchpartikel werden von einem Lichtbogen über einen Kondensor, Wärmeschutzfilter (Kupfersulfatlösung), Spalt und Mikroskopobjektiv beleuchtet; die Zahl N der im Gesichtsfeld befindlichen Teilchen wird in regelmäßigen Zeitabständen (4 min) photographisch registriert. Durch Auszählung und Logarithmieren wird die

[1] Analyt. Chemistry **29**, 969—975 (1957). Univ. Los Alamos, N. Mex. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 975—978 (1957). Univ. Los Alamos, N. Mex. (USA).
[3] Siehe auch MÜLLER, R. H.: Phys. Rev. **93**, 891 (1954).
[4] Chim. analytique **39**, 150—154 (1957).

Konstante K der den Fall der Teilchen beschreibenden Gleichung $\log N = K \cdot t$ ermittelt, deren Wert bei gegebenen äußeren Bedingungen (Feldstärke und -richtung) von der mittleren Teilchenladung abhängt. Diese wird aber von der Strahlung der an einem Ende der Kammer K befindlichen radioaktiven Strahlungsquelle beeinflußt. Die Verff. erläutern die Arbeitsweise der Apparatur durch Messungen an Kaliumchlorid (Vergleichsstandard), Kieselsäure (Neutralprobe), metallischem Antimon und an einer Antimon-Aluminium-Mischung. Letztere erweisen sich als schwach positive Strahler. H. Specker

Als Vorprüfung für die qualitative Analyse kleiner Mengen anorganischer Substanzen empfehlen A. A. Benedetti-Pichler und H. E. Schneider[1] das *Erhitzen im Luft- und Wasserstoffstrom.* 0,1—1 mg der Substanz werden in einer vom Gas durchströmten Capillare erst vorsichtig auf 100—200° C und dann langsam weiter bis 800° C erhitzt. Von den gasförmigen Reaktionsprodukten werden die weniger flüchtigen bereits in der Capillare, die mit feuchtem Filtrierpapier oder einem mit Eis oder Trockeneis gefüllten Metallblock gekühlt wird, kondensiert. Die anderen Gase werden durch eine Absorptionslösung geleitet. Diese Lösung und das Kondensat werden dann mit Indicatoren $KMnO_4$, KJ, $AgNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ geprüft, gegebenenfalls unter Zugabe von Ammoniak. Der verbleibende Rückstand wird ebenfalls untersucht, z. B. durch Erhitzen in einem Strom von HCl, Cl_2, NH_3 oder H_2S. — Unlösliche Rückstände werden im Wasserstoffstrom aufgeschlossen. Silberhalogenide, Bleisulfat, Zinnsäure, Antimonsäure und Eisenoxyd werden dabei zum Metall reduziert, Barium- und Strontiumsulfat gehen in das Sulfid über.
G. Denk

Der klassische Analysengang der Kationen wird von F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz[2] auf systematische und zufällige Fehler geprüft. Für die Salzsäuregruppe und die Schwefelwasserstoffgruppe werden genaue Untersuchungen über die Salzsäurekonzentration, die Gegenwart von Oxydationsmitteln, den Lichteinfluß, die störende Gegenwart von Fluorid, Oxalat, Jodid und anderen Ionen und die Konzentration der Reagentien angestellt. Bei den übrigen Gruppen bis hin zu den Alkalien wird vor allem auf die Störungsmöglichkeit durch andere Elemente eingegangen. Irmgard Pfitzer

Über kontinuierliche, fraktionierte Mikrosublimation im geteilten oder einfachen Sublimationsrohr berichten B. Flaschenträger, S. M. Abdel-Wahhab und G. Habib Labib[3]. Es werden zwei Verfahren angegeben. Das erste beruht auf der Verwendung eines mit Hilfe von Schliffen aus vier Teilen zusammengesetzten Rohres aus Pyrexglas, das in einen geeigneten, mit Asbest umkleideten Kupfer- oder Aluminiumblock (ähnlich dem von F. Pregl[4] beschriebenen Trockenblock) eingesetzt und entsprechend dem Fortgang der Sublimation im Block verschoben werden kann. Die Herstellung der Schliffe erfordert Präzisionsarbeit (man schleift zunächst mit Karborund, dann mit Bimsstein und schließlich allein mit Wasser und mit Luft). Weite und Länge der Schliffe sind so zu bemessen, daß das zusammengesetzte Rohr gut in die ausgesparte Rille des Heizblockes paßt. Nachdem die Substanz eingewogen ist, wird das Rohr in den Ofen eingesetzt und an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen. Der Teil des Rohres, der aus dem Ofen her-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 567—571. College of the City of New York (USA).
[2] Inform. Quím. analít. **11**, 45—57, 81—88 (1957). Univ. Madrid (Spanien).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957** ,390—395. Univ. Alexandria (Ägypten).
[4] Die quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., S. 97, 122. Springer-Verlag, Wien (1949).

ausragt, wird mit einer Asbestplatte gegen Hitzestrahlung abgeschirmt und mit wassergetränkten Flanellappen gekühlt. In die zweite Rille des Heizblockes wird zur Temperaturkontrolle (in Höhe der zu sublimierenden Substanz) ein Thermometer eingelegt. Die beiden freien Öffnungen des Ofens werden mit Asbestpfropfen verschlossen. Nachdem Hochvakuum erreicht ist, beginnt man langsam den Ofen anzuheizen, schiebt nach einiger Zeit das Rohr tiefer in den Heizblock und treibt dadurch das Sublimat weiter. Nach dem Abkühlen wird das Rohr zerlegt und die einzelnen Fraktionen werden ausgewogen. In Vorversuchen mit reinen Testsubstanzen kann man die Bereiche der Sublimationszeiten und -temperaturen bei gleichem Vakuum genau bestimmen. Die Sublimationstemperatur ist von der Güte des Vakuums abhängig. Da die Herstellung hochvakuumdichter Schliffe nicht immer gelingt, kann auch nach einer einfacheren Fraktioniermethode gearbeitet werden. Ein gewöhnliches Weichglasrohr (Länge 17—20 cm, äußerer ⌀ 10 mm, innerer ⌀ 8 mm) wird im Ofen bei den zu erwartenden Temperaturen im Hochvakuum der Länge nach ausgeheizt. Man läßt das Rohr im Exsiccator abkühlen, bringt die Substanz ein und führt die Sublimation in der beschriebenen Weise durch. Anschließend wird das Rohr durch Anritzen und Absprengen in die einzelnen Abschnitte zerlegt. Die Bruchstücke werden gewogen, danach gewaschen, getrocknet und erneut gewogen. Sublimierte Säuren werden maßanalytisch bestimmt. K. Machner

Über die Trennung verschiedener Substanzen durch Überführen in Schäume berichtet M. Abribat[1]. Die Apparatur besteht aus einem senkrecht stehenden Glasrohr, mit einer oder mehreren zylindrischen Erweiterungen. Durch eine Filterplatte kann von unten her das Gas, welches das Schäumen bewirkt, z. B. N_2, eingepreßt werden; durch einen seitlichen Hahn kann die Flüssigkeit ablaufen. Auch für den kontinuierlichen Betrieb wird eine geeignete Apparatur beschrieben. Der Trenneffekt wird durch viele Faktoren beeinflußt, z. B. Viscosität, Temperatur, p_H-Wert. Auch durch Rühren werden die Gleichgewichte an den Grenzflächen gestört. — Praktische Anwendung hat das Verfahren schon zur Trennung von *Proteinen* und *Lipoiden* in *Blutserum* und verschiedenen *Plasmen*, von *Enzymen*, *Hormonen* und *Viren* gefunden. Ferner lassen sich *kolloidale Metallösungen* und *Alkalisalze von Fettsäuren* trennen. In der Industrie läßt sich das Verfahren z. B. zur Reinigung von Zuckersäften, von Abwässern oder von Gelatine benutzen.

G. Denk

Die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung von Metallen durch Differential-Polarimetrie erörtert M. Freegarde[2]. Reagiert ein Metallion quantitativ mit einer optisch aktiven Reagenslösung bekannter Drehung und Konzentration, so ist die Änderung des Drehwinkels der im Überschuß zugesetzten Reagenslösung ein Maß für die vorliegende Metallmenge. Als Beispiel werden die *Bestimmungen von Fe^{III} und Ag mit D-Weinsäure* angeführt. Die Methode ist jedoch nur bis zu 0,06 g Ag und 0,02 g Fe genügend empfindlich. Der Ausbau dieses Bestimmungsprinzipes erscheint nach Ansicht des Verf. besonders in folgender Hinsicht aussichtsreich: 1. Aufspaltung bekannter metallspezifischer Reagentien mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (z. B. α-Benzoinoxim) in die optischen Isomeren. 2. Abänderung des Moleküls bekannter symmetrisch gebauter Metallreagentien zu asymmetrischen Verbindungen bei Nichtbeeinflussung der reaktionsfähigen Gruppen. 3. Am meisten erfolgversprechend scheint die Anwendung von leicht zugänglichen optisch aktiven Substanzen wie Zucker und Alkaloiden zu sein.

H. Garschagen

[1] Chim. analytique **39**, 217—224 (1957). Société Kodak-Paté.

[2] Chem. a. Ind. **1957**, 984—985. Bragg Lab., N.O.I.D., Sheffield (England).

Über Versuche zur Ausführung elektronenmikroskopisch auswertbarer Reaktionen für analytische und präparative Zwecke berichtet E. Wiesenberger[1]. Im Vergleich zur Lichtmikroskopie muß vor allem das Verhalten der Elektronen zur Materie berücksichtigt werden, wodurch eine beträchtliche Einengung der in der Lichtmikroskopie gegebenen Manipulations- und Beobachtungsmöglichkeiten bedingt ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Aufbringen der Präparate. In der Lichtmikroskopie dienen im allgemeinen als Unterlage Glasplättchen ($76 \times 25 \times 1$), auf denen sich die mannigfaltigsten Arbeiten durchführen lassen. Im Elektronenmikroskop dagegen sind wegen des geringen Durchdringungsvermögens der Elektronen nur sehr dünne, etwa 50—250 Å starke Filme als Objektunterlage brauchbar. Der abfahrbare Objektbereich beträgt im Lichtmikroskop etwa 10 cm^2, im Elektronenmikroskop maximal 0,072 mm^2. Eine weitere Einengung der elektronenmikroskopischen Möglichkeiten besteht darin, daß sich die zu prüfenden Präparate unter Hochvakuum befinden, die Untersuchung nur an trockenen Objekten durchgeführt und der Reaktionsablauf nicht beobachtet werden kann. Besonders geeignet für elektronenmikroskopische Untersuchungen sind elektrolytische Abscheidungen (z. B. Ag, Cu, Hg, Au, Pt), da hierbei das gesamte Umsetzungsprodukt sich verhältnismäßig einfach auf einer sehr kleinen beobachtbaren Filmfläche (0,0003 bis 0,0004 mm^2) niederschlagen läßt. Praktisch schwierig zu handhaben sind Niederschläge aus zwei miteinander reagierenden Lösungen. Dazu wird die Blendenoberfläche mit einem Collodiumfilm (Fa. Wolff u. Co., Walsrode) überzogen. Dieser Film ist aber zu wenig durchlässig. Man bestrahlt deshalb die befilmte Präparatenblende mit Elektronen und führt den Collodiumfilm an dieser Stelle in einen durchlässigen Kohlefilm über. Man läßt nun die zwei miteinander reagierenden Lösungen von beiden Seiten des Trägerfilms durch den Film diffundieren. Die Einfüllung der Probe und Reagenslösung erfordert mikrochemische Arbeitstechnik und Geräte (Abbildung im Original). Die Menge der nachzuweisenden Stoffe bewegt sich in der Größenordnung von einigen Tausendstel Mikrogrammen. Als Beispiele werden Fällungen von $BaCrO_4$, $BaSO_4$, $Ca(COO)_2$, $PbSO_4$, TlJ, Tl_2PtCl_6, Ni-Dimethylglyoxim, Ag_2CrO_4, $Ag_2Cr_2O_7$ und von reduziertem Au in Abbildungen gezeigt. Es ist anzunehmen, daß nach weiteren Untersuchungen die entstehenden Umsetzungsprodukte chemischer Reaktionen bis zum Bereich des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops beobachtet werden können. Für eine eingehende Unterrichtung über die apparative Handhabung (31 Abbildungen) muß auf das Original verwiesen werden.

H. Specker

Über oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen berichtet J. Bitskei[2] unter Anwendung von Natriumhypochlorit-Maßlösung und Brasilin als Indicator. Brasilin wirkt bei 50—60° C, wenn jedoch Kaliumjodid als Katalysator zugesetzt wird, kann der Endpunkt auch bei Raumtemperatur genau bestimmt werden. Aus Versuchen ergibt sich als geeignetste Katalysatormenge 1 Tropfen einer 5%igen Kaliumjodidlösung beim p_H-Wert 10,5—12,3. Die Indicatorlösung wird durch Lösen von 1 g Brasilin in 100 ml Alkohol bereitet, wovon 1 Tropfen eine alkalische Lösung rotviolett färbt, bei oxydimetrischen Bestimmungen im Endpunkt in Grünlichgelb umschlägt. Beim Titrieren muß die Lösung gut gerührt werden, damit durch eine stellenweise Anreicherung der Maßlösung der Indicator nicht zerstört wird, es kann aber auch der Indicator vor dem Endpunkt ersetzt werden. Zweckmäßig macht man die zu titrierenden Lösungen stärker alkalisch und stumpft nachher die Alkalität durch Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat ab. Auf 10 ml n Natronlauge ist 1 g $KHCO_3$ anzuwenden. Die Natriumhypochloritmaßlösung

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 527—544. Freie Univ. Berlin u. Fritz-Haber-Inst. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 313—326 (1957). Techn. Univ. Budapest.

wird mit arseniger Säure eingestellt. Es werden 20—25 ml 0,1 n *Arsenitlösung* mit 10 ml 1 n Natronlauge und 1 g $KHCO_3$ versetzt, auf 50—60 ml verdünnt und nach Zugabe von je 1 Tropfen Brasilin- und Kaliumjodidlösung auf Gelbgrün titriert. In gleicher Weise kann *Antimon(III)* bestimmt werden. *Thiosulfat* wird durch Natriumhypochlorit zu Sulfat oxydiert. Zur indirekten Bestimmung versetzt man die Thiosulfatlösung mit 10 ml 2 n Natronlauge und überschüssiger Natriumhypochloritlösung, dann mit einer der Hypochloritlösung äquivalenten Menge 0,1 n Arsenitlösung und titriert nach Zugabe von 2 g Kaliumhydrogencarbonat, Indicator und Katalysator mit Natriumhypochloritlösung zu Ende[1]. Die direkte Thiosulfattitration kann ausgeführt werden, indem man die $S_2O_3^{2-}$-Lösung mit 20 ml 2 n Natronlauge versetzt und in die mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnte Lösung nach Zugabe von Indicator und Katalysator 0,1 n NaOCl-Lösung zufließen läßt. Nahe dem Endpunkt, erkennbar am Verblassen der Farbe, muß sehr langsam titriert werden. Die Bestimmung von *Sulfit*, *Cyanid*, *Rhodanid* wird am besten nach der indirekten Methode ausgeführt. Wird *Sulfid* mit Natriumhypochlorit versetzt, erfolgt Schwefelausscheidung. Setzt man jedoch der Sulfidlösung von vornherein eine genügende Menge Arsenitmaßlösung zu, so kann Sulfid mit Natriumhypochloritlösung genau titriert werden. J. Plank

Neue Metallindicatoren für komplexometrische Titrationen. J. Körbl und R. Přibil[2] berichten über *Methylthymolblau* [*3,3'-Bis-N,N-di(carboxylmethyl)-aminomethylthymolsulfophthalein*] als neuem Metallindicator. Der aus Thymolsulfophthalein (Thymolblau) und Natriumiminodiacetat hergestellte Farbstoff[3] ist bei p_H1,2 rot, bei p_H 2,8—6,5 gelb, bei p_H 8,5—10,7 hellblau, bei p_H 11,5—12,7 grau und darüber dunkelblau gefärbt. Mit Kationen bildet Methylthymolblau intensiv blaue Komplexe. Zur Indikation eignen sich besonders die p_H-Bereiche 0—6,5 (Farbumschläge Blau-Gelb) und auf der alkalischen Seite 11,5—12,7 (Farbübergänge Blau-Graugelb). In saurem Gebiet hat der saure Indicator die gleiche Anwendbarkeit wie das früher beschriebene Xylenolorange[4]. Im Gegensatz zu diesem Indicator ist aber Methylthymolblau auch im alkalischen Gebiet gut brauchbar. Gegenüber Eriochromschwarz T hat es den Vorteil geringerer Oxydierbarkeit in alkalischem Medium. — *Ausführung.* Als Indicator dient entweder die 0,1% ige wäßrige Farbstofflösung, die etwa 14 Tage haltbar ist, oder die innige Mischung des Farbstoffs mit KNO_3 im Verhältnis 1:100. — *Bestimmungen in saurem Gebiet. Bi, Th, Se, La, Pb, Zn und Cd* können unter den gleichen Bedingungen wie mit Xylenolorange bestimmt werden[3]. Zur Bestimmung Hg und Co puffert man die saure Lösung stark mit Urotropin und titriert im Falle von Co bei 80° C. Die Hg-Bestimmung wird durch größere Mengen NH_4NO_3 und Cl^--Ionen gestört. — *Bestimmungen im alkalischen Gebiet.* In ammoniakalischer Lösung (auch große NH_3-Konzentrationen sind zulässig) können *Zn, Cd, Pb* (dieses unter Tartratzusatz), *Ca, Sr, Ba, Mg* (dieses unter Zusatz von NH_4Cl), *Mn* (unter NH_2OH-Zusatz) sowie kleine Mengen *Co* und *Cu* bestimmt werden. Bei der Sr- und Ba-Bestimmung stören größere Neutralsalzmengen. Man titriert in diesen Fällen besser in NaOH-Lösung (Höchstkonzentration 0,05 bis 0,06 m NaOH).

---

[1] Siehe auch Bitskei, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 406 (1955); vgl. diese Z. **154**, 46 (1957).

[2] Chem. Listy **51**, 1061—1067 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. und Akad. Wiss. Prag (ČSR).

[3] Genaue Herstellungsvorschrift bei J. Körbl: Chem. Listy **51**, 1304—1306 (1957). [Tschechisch].

[4] Körbl, J., R. Přibil und A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957).

B. Buděšínský[1] beschreibt *Naphtholviolett [4-(p-Nitrophenylazo)-2-bis(carboxymethyl)-aminomethyl-1-naphthol]* als komplexometrischen Indicator. Der Farbstoff, der leicht aus 4-(p-Nitrophenylazo)-1-naphthol und Natriumaminodiacetat gewonnen werden kann, ist in Lösung bei p_H 2—6 rotorange, bei p_H 7—9 rotviolett und bei p_H 10—12 blau gefärbt. Mit Metallsalzen entstehen besonders im stark alkalischen Gebiet (mit Bi^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+} auch bei p_H 1—2) Farbänderungen, die man zur Endpunktsbestimmung bei der komplexometrischen Titration von Mg, Zn, Cd, Co, Cu, Mn (und Bi) verwenden kann. Man löst einige Milligramme Farbstoff (mit NaCl im Verhältnis 1 : 100 innig gemischt) in 5 ml 25% iger Ammoniaklösung, gibt 5 –30 ml der ungefähr neutralen Metallsalzlösung zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Rotviolett-Blau. Bei Co soll die Lösung mindestens 10% NH_3 enthalten und zweckmäßig auf 40—50° C erwärmt sein. Bei Cu stören größere Mengen an Ammoniumsalzen, bei der Mn-Titration ist ein Hydroxylaminzusatz zur Vermeidung von Oxydation notwendig. Im Vergleich zu anderen Indicatoren, die ebenfalls die Bis(carboxymethyl)-aminogruppe enthalten (Phthaleinkomplexon[2], Calceïn[3], Xylenolorange[4]), hat Naphtholviolett die Nachteile, daß in stark alkalischer Lösung gearbeitet werden muß und daß die Farbumschläge weniger scharf sind. Der Vorteil von Naphtholviolett ist seine einfache Herstellungsweise.

A. Kurtenacker

Mechanismus der Adsorptionsindikation von Metanilgelb. E. Pungor und E. H. Rokosinyi[5] untersuchten den Mechanismus der Adsorptionsindikation von Metanilgelb, das I. M. Kolthoff[6] für die Chloridbestimmung empfohlen hatte und J. Bognár und K. Murguly[7] bei der maßanalytischen Bestimmung von Jodid mit Erfolg benutzten. Die Untersuchung erfolgte mit dem erprobten Verfahren von E. Pungor und E. Schulek[8] in neutraler und saurer Lösung. In neutraler Lösung entsteht auf der Silberhalogenid-Oberfläche bei Silberüberschuß das Silbersalz des Farbstoffes, dessen Löslichkeit bedeutend geringer ist, als die des ohne fremde Oberflächen gebildeten Metanilgelb-Silbersalzes. Die den Endpunkt anzeigende rote Farbe erscheint daher im Äquivalenzpunkt. In saurer Lösung wirkt Metanilgelb als Säure-Base-Indicator. Die rote Farbe geht in Gegenwart von Silberionen in Blau über, weil die Iminogruppe des Farbstoffs ein quaternäres Ammoniumsalz bildet und das dabei aufgenommene Proton den Farbenwechsel verursacht.

J. Plank

Ein registrierendes Titrierspektralphotometer. R. A. Chalmers und C. A. Walley[9] beschreiben eine Anordnung zur Ausführung photometrischer Titrationen, die mittels Differentiation der am Spektralphotometer gemessenen Photoströme

---

[1] Chem. Listy **51**, 726—729 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag (ČSR).

[2] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

[3] Diehl, H., und J. L. Ellingboe: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957).

[4] Körbl, J., R. Přibil und A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957).

[5] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 28—32 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest (Ungarn).

[6] Diese Z. **71**, 235 (1927).

[7] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 45 (1954).

[8] Diese Z. **150**, 166 (1956).

[9] Analyst **82**, 329—336 (1957). Durham Colleges und King's College, Newcastle upon Tyne (England).

bzw. Extinktionen eine genaue Endpunktsbestimmung auch in solchen Fällen gestattet, in denen die als Funktion des zugesetzten Reagensvolumens aufgetragene Extinktion bzw. Durchlässigkeit im Endpunkt nur ein flaches Maximum oder Minimum durchläuft. Das Gerät besteht im Wesentlichen aus dem Spektralphotometer (Unicam Sp 600) mit Bürettenaufbau, dem elektronischen Differentiator mit nachgeschaltetem Verstärker (ausführliche Schaltbilder im Original) und der Registriereinrichtung. Als Bürette dient eine Injektionsspritze, deren Kolben über einen Schneckentrieb und ein Mikrometer mit Hilfe eines Synchronmotors gleichmäßig vorwärts und rückwärts (Füllung der Bürette) bewegt werden kann. Ihre Auslaufspitze taucht, ebenso wie der Rührer, in das mit der völlig klaren Probenlösung beschickte, als Titrationsgefäß dienende Reagensglas (etwa 2,5 cm ⌀), dessen zylindrischer Teil in den Lichtweg des Spektralphotometers ragt. Der Antriebsmotor der Bürette kann unabhängig vom Schreiber eingeschaltet werden. Er ist mit einer magnetischen Bremse ausgestattet, bei deren Einschaltung gleichzeitig der Motor abgeschaltet und auf den Schreiber ein Wechselstromsignal zur Markierung des Schaltvorganges gegeben werden kann. Dieses Signal dient sowohl zur Ermittlung des genauen Verhältnisses von Papier- und Bürettenvorschub (Umrechnungsfaktor) als auch zur Festlegung des Titrationsendpunktes, dessen Lage zweckmäßig nicht aus dem Abstand zwischen Titrationsbeginn und registriertem Endpunktsmaximum, sondern durch Subtraktion der übertitrierten Reagensmenge gewonnen wird. Die ausführliche Betriebsanleitung sowie Beispiele zur *photometrischen Mikrotitration von HCl mit NaOH, von Calcium und von Magnesium mit Äthylendiamintetraessigsäure* entnehme man dem Original. H. Hartkamp

N-Bromsuccinimid als oxydimetrisches Reagens zur Bestimmung von Jod, Jodid, Arsen(III) und Isonicotinsäurehydrazid empfehlen A. Berka und J. Zýka[1]. Jod und Jodid werden in salzsaurer Lösung in Jodchlorid übergeführt. Bei der Jodtitration stört anwesendes JCl nicht, die Jodidbestimmung wird durch Bromid oder Chlorid nicht beeinträchtigt. Die Titrationen erfolgen im allgemeinen potentiometrisch. — *Ausführung: Bestimmung von Jod und Jodid.* Man löst etwa 0,1 g Jod in 30 ml Äthanol unter Zusatz von 1 g NaCl und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. 10 ml dieser Lösung werden im Medium von etwa 15% Salzsäure mit 0,01 m Bromsuccinimidlösung titriert. 1 ml der Titrationslösung entspricht 2,5382 mg Jod. Der Bestimmungsfehler übersteigt nicht ± 0,5%. Von Jodid löst man 5—10 mg in Wasser und Salzsäure, so daß in 20 ml Lösung 15% Salzsäure enthalten sind. Dann titriert man wie oben. 1 ml 0,01 Mol. Bromsuccinimid entspricht 1,2691 mg Jod. *In Kaliumjodidsalbe* wird das KJ so bestimmt, daß man etwa 5 g Probe mit 50 ml Wasser erwärmt, die Salbengrundlage in 20—30 ml Benzol löst und mit Wasser auf 500 ml auffüllt. In 10 ml der wäßrigen Schicht wird die Titration in der beschriebenen Weise durchgeführt. *Arsenbestimmung in sol. arsenicalis Fowleri.* Man löst 0,5—2 g Probe in 10 ml Wasser, gibt etwa 3 ml konz. Salzsäure zu und titriert. 1 ml 0,01 m N-Bromsuccinimidlösung entspricht 0,7491 mg As. *Bestimmung von Isonicotinylhydrazid (INH).* Man löst 1—5 mg Probe in 20 ml etwa 3%iger Salzsäure. 1 ml der Titrationslösung entspricht 0,6857 mg INH. Die Titrationen von As und INH können auch visuell mit Methylrot als Indicator durchgeführt werden. Z. Stejskal

Die Vorgänge in wäßrigen Jodlösungen werden von J. H. Wolfenden[2] untersucht. Solche Lösungen zeigen eine Lichtabsorption bei 353 mμ, entsprechend dem J_3^--Ion, dessen Bildung meist durch Hydrolyse des Jodmoleküls erklärt wird:

[1] Československ. Farmac. **6**, 110—113 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., russ. u. engl. Zus.fass.). Univ. Prag (ČSR).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 1098—1100 (1957). Dartmouth College, Hanover, N. H.

$J_2 + H_2O = H^+ + J^- + HOJ$. Nach den Untersuchungen des Verf. ist aber der Hauptgrund in reduzierenden Verunreinigungen zu suchen. Trotz größter Vorsichtsmaßnahmen bleibt noch genügend reduzierende Substanz an den Gefäßwänden absorbiert. Mengen von 10^{-5}—10^{-4}% genügen bereits, um die Effekte zu erklären. Daß es sich im Wesentlichen um Oberflächenadsorption handelt, geht z. B. daraus hervor, daß die Erscheinung in 10 mm-Küvetten stärker ist, als in 50- oder 100 mm-Küvetten, daß ferner beim mehrmaligen Umgießen der Jodlösung in verschiedene, selbstverständlich peinlichst gereinigte Gefäße, die J_3^--Konzentration ebenfalls steigt. Merkwürdig ist, daß die Lichtabsorption bei 353 mμ in Abhängigkeit von der H^+-Ionenkonzentration durch ein Minimum geht. Es wird in einer Lösung, die 0,2 m an H^+-Ionen ist, nach einigen Stunden, in einer 0,02 m Lösung dagegen erst nach 6 Tagen erreicht. Die besprochenen Effekte machen sich zwar erst dann bemerkbar, wenn 1—10 μm (mikromolare) J_3^--Konzentrationen gemessen werden sollen, doch sind dies Konzentrationen, wie sie bei ultravioletten, radiochemischen und elektrometrischen Messungen vorliegen können. G. Denk

Automatische Titrimetrie. J. Haslam und D. C. M. Squirrell[1] berichten über neue Erfahrungen mit dem von ihnen früher beschriebenen automatischen Titrationsgerät[2]. So werden in Verbesserung der früheren Angaben auch gute Ergebnisse bei der *Stickstoffbestimmung in Polymeren* erzielt, wenn nach Kjeldahlisierung und Wasserdampfdestillation ohne weiteres Erhitzen der sauren Vorlage direkt bis zum p_H-Wert 4,5 als Äquivalenzpunkt mit Alkali titriert und mit Blindproben verglichen wird. — Zur *Titration von Eisen oder Aluminium* wird auf den Erfahrungen mit der Cu- und Zn-Bestimmung[3] aufbauend folgende Methode ausgearbeitet. Die Probe mit höchstens 0,13 g Fe (0,065 g Al) wird mit Bromwasser gekocht bis sämtliches Brom entfernt ist, der Säureüberschuß wird bis zum p_H-Wert 3,0 neutralisiert. Dann werden 10 ml 1 m Ammoniumchloridlösung und 30 ml 0,1 m Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)Lösung zugesetzt, es wird mit Natronlauge auf den p_H-Wert 5,0 eingestellt und schließlich durch Zugabe von 0,1 m $ZnSO_4$ Lösung titriert. Soll Al bestimmt werden, dann wird die Lösung zuvor 5 min gekocht. Die Zugabe der Zn-Lösung erfolgt in kleinen Portionen; es wird jedesmal die Rückkehr des p_H-Wertes der Lösung auf den Wert 5,0 durch die automatische Zugabe von Natronlauge aus dem Titrator abgewartet. Ist keine p_H-Änderung mehr feststellbar, so wird nach Zugabe von 2 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung in gleicher Weise bis zur p_H-Konstanz titriert. Die Analyse beruht also letzten Endes auf der Titration des ÄDTA-Überschusses mit Zn-Lösung. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich nach dieser Methode einwandfrei. Der Fehler liegt bei 0,1 bis 0,2%. — Das Titrimeter hat sich auch sehr gut bei *Chlorbestimmungen* in *organischen Polymeren* nach dem früher[2] beschriebenen Verfahren bewährt, besonders wenn die Silberdrahtelektrode durch Anschlagen des Rührers dauernd gerüttelt wird. Als Katalysator bei der $NaNO_3$-Schmelze mit Natriumperoxyd wird trockene (lösliche) Stärke verwendet. — Für die Ausführung von *Karl-Fischer-Titrationen zur Wasserbestimmung* in organischen Verbindungen nach der Arbeitsweise von F. L. J. van Lamoen und H. Borsten[4] wird empfohlen, die Lösung von SO_2 in Pyridin-Methanol vorzulegen und mit Jod-Methanol zu titrieren. Besonders bei Wasserbestimmungen in Aceton werden dann mit dem Autotitrator sehr gute Äquivalenzpunktsanzeigen erhalten. Außerdem wird die Bezugselektrode von Lamoen und Borsten[4] durch

[1] Analyst 82, 511—517 (1957). Imp. Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

[2] Analyst 79, 689 1954); vgl. diese Z. 148, 152 (1955/56).

[3] Analyst 82, 117 (1957); vgl. diese Z. 158, 210 (1957).

[4] Analyt. Chemistry 27, 1638 (1955); vgl. diese Z. 151, 361 (1956).

eine Glaselektrode ersetzt. — Es werden ferner beschrieben: Die automatische *Titration von Formaldehyd* mit Säure nach Zugabe von Natriumsulfit zur neutralen Lösung, die *Bestimmung von Terylen* nach Umsatz mit Äthanolamin (2 Std) nach E. Schröder und K. Thinius[1] durch Titration des überschüssigen Äthanolamins mit 2 n Salzsäure bis zum Endpunkt bei p_H 6,0, schließlich die Bestimmung von *Nylon-610-Salz* (Auflösen in 1 n Salzsäure und Titration des Säureüberschusses mit 1 n Natronlauge bis zum p_H-Wert 3,65), und die *Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in monomerem Methylmethacrylat.* Hierfür wird mit 2%iger, mit Natronlauge auf den p_H-Wert 4,2—4,3 eingestellter Hydroxylaminhydrochloridlösung 30 min geschüttelt, das Titrimeter auf den p_H-Wert einer entsprechend hergestellten Blindprobe eingestellt und die Lösung bis zu diesem p_H-Wert mit 0,1 m Natronlauge titriert. Vergleiche mit Blindproben sind hier also in jedem Fall erforderlich. 0,021—0,085 Gew.-% Aceton werden zu 0,023—0,095 Gew.-%, also etwas zu hoch gefunden. K. Cruse

Einen Überblick über die Methoden der „Volumo-Colorimetrie" und ihre Anwendung in der chemischen Analyse gibt A. Ionesco-Matiu[2] unter Hinweis auf eigene Veröffentlichungen aus den Jahren 1926—1939. Die „Volumo-Colorimetrie" ist ein Bestimmungsverfahren für Substanzen, die sich mittels geeigneter Reagentien, z. B. Oxydations- oder Reduktionsmittel, quantitativ in charakteristisch gefärbte Verbindungen überführen lassen, welche anschließend durch Titration mit selektiv und stöchiometrisch reagierenden Maßflüssigkeiten wieder entfärbt werden. Das Verfahren vermeidet nach Ansicht des Verf. die Nachteile der Colorimetrie (z. B. apparativer Aufwand), ohne sich ihrer Vorzüge (Empfindlichkeit, Schnelligkeit) zu begeben. Als Analysenbeispiele werden die volumo-colorimetrische Bestimmung von *Harnsäure, Phosphor, Cholesterin, Glutathion* und von *reduzierenden Zuckern in physiologischen Flüssigkeiten,* von *Alkaloiden (Apomorphin* und *Morphin)* sowie *Tannin in pharmazeutischen Zubereitungen* und schließlich von *Tannin* und *Phenolen in Industrieprodukten* erwähnt. H. Specker

Die semiquantitative colorimetrische Analyse mit dem Ringofen[3,4] läßt, wie W. Knödel und H. Weisz[5] auf Grund mathematischer Überlegungen zeigen, trotz der verhältnismäßig ungenauen Schätzung dennoch brauchbare Werte erwarten. Bei einer Probemenge von 2 μg muß der Fehler nicht größer sein als etwa 5%. G. Denk

Zur Regeneration von Kaliumtetraphenyloborat empfiehlt H. Reimers[6] ein einfaches Verfahren. Mit Hilfe eines stark sauren Kationenaustauschers (Na-form) wird das wertvolle Natriumsalz der Tetraphenylborsäure zurückgewonnen. Die Regeneration erfolgt in Aceton, die Aufladung in Wasser. — *Arbeitsweise.* Aus den gesammelten Filtraten der Kalium- bzw. Alkaloidfällungen wird das überschüssige Reagens mit Kaliumchlorid gefällt, abfiltriert und zusammen mit dem aus den Tiegeln erhaltenen Kaliumtetraphenyloborat aufbewahrt. Das Salz wird kurz vor dem Austausch in Aceton gelöst (zur Erhöhung der Stabilität soll dem Aceton etwas Alkohol oder Wasser zugesetzt werden). Man filtert die Lösung mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 ml/min durch eine weitgehend selbsttätige Aus-

[1] Plaste u. Kautsch. **2**, 245 (1955).

[2] Chim. analytique **39**, 175—179 (1957). Fac. Pharmac. Bukarest (Rumänien).

[3] H. Weisz: vgl. diese Z. **155**, 43 (1957); **159**, 131 (1957) und dort angeführt weitere Literatur.

[4] W. J. Stephen: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1540; vgl. diese Z. **155**, 277 (1957).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 417—420. Techn. Hochschule Wien.

[6] Chemiker-Ztg. **81**, 357—359 (1957). Univ. Graz (Österreich).

tauschersäule[1], die wie folgt vorbereitet wird. Das in Wasser gequollene Harz (Lewatit S 100 oder Permutit RS) wird in die Säule eingebracht und mit etwa 5%iger NaCl-Lösung behandelt, bis das Filtrat den gleichen p_H-Wert zeigt wie die verwendete Kochsalzlösung. Anschließend verdrängt man das in der Säule befindliche Wasser durch Aceton (das Aceton soll etwas Wasser enthalten), was bei einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min nach etwa 15 min erreicht ist. Aus dem Filtrat, das nun an Stelle des eingesetzten Kaliumtetraphenyloborats das entsprechende wasserlösliche Natriumsalz enthält, wird das Aceton abdestilliert. Letzte Feuchtigkeitsspuren können im Trockenschrank entfernt werden. Die Ausbeute erreicht fast den theoretischen Wert. K. MACHNER

Über einen neuen Extraktionsapparat, der sowohl für Extraktionen nach KUMAGAWA als auch nach SOXHLET verwendet werden kann, berichtet KIGER[2]. Er besteht aus einem 200 ml-Kolben, einem Zwischenstück von 27,5 cm Länge und einem Rückflußkühler. Alle Teile sind durch Schliffe verbunden. In dem Zwischenstück befindet sich, auf drei Haken ruhend, das Extraktionsgefäß nach KUMAGAWA. An Stelle des Zwischenstücks kann auch ein Extraktionsgefäß nach SOXHLET eingebaut werden. G. DENK

Die Feuchtigkeit fester Substanzen bestimmen R. M. ENGELBRECHT und S. DREXLER[3] mit der Wärmeleitfähigkeits-Calciumhydrid-Brückenmethode. Über die Probe wird mit gleichbleibender Geschwindigkeit getrockneter Stickstoff geleitet, der das Wasser aufnimmt und es in der Meßzelle wieder an das Calciumhydrid abgibt. Gemessen wird die dabei auftretende maximale Änderung der Wärmeleitfähigkeit. — Das Verfahren, welches in 6—10 min durchgeführt werden kann, ist bisher nur für die Bestimmung von Wasser ($< 1\%$) in Ammoniumnitrat verwendet worden, doch dürfte es auch für andere Substanzen geeignet sein. G. DENK

Den Apparat zur Wasserbestimmung nach M. TRYON[4] haben T. BARR u. J. I. YARWOOD[5] modifiziert. Wie die Abb. 1 zeigt, ist der neue Apparat wie der von TRYON beschriebene mit einem Rückflußkühler versehen, der oben mit einem Silicagelröhrchen verschlossen ist. Die Meßcapillare hat einen äußeren Durchmesser von 8 mm und ist über eine Länge von 50 cm in Teilstriche vom Abstand 2 mm unterteilt. Die innere Weite der Capillare soll nicht größer als 4 mm, am besten 2 mm sein. Die Kugel „B" soll einen Durchmesser von 4 mm haben. Zur Reinigung behandelt man den

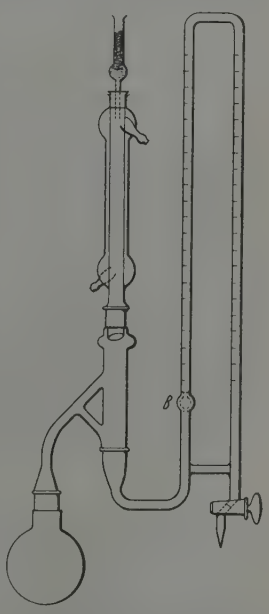

Abb. 1
Apparat zur Wasserbestimmung nach BARR u. YARWOOD

[1] MUSIL, A., u. H. REIMERS: diese Z. **152**, 154 (1956).
[2] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 162—166 (1957).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 1100—1101 (1957). Monsanto Chem. Co., El Dorado, Ark.
[4] TRYON, M.: J. Res. nat. Bur. Standards **45**, 362 (1950).
[5] Chem. and Ind. **1957**, 803—805. Brit. Hat & Allied Feltmakers. Res. Ass., Droylsden, Manchester (England).

Apparat zunächst mit Chromschwefelsäure und nach dem Ausspülen 1 Std mit alkoholischer Kalilauge. Nach dem Spülen mit Alkohol, konz. Salpetersäure und dest. Wasser wird der Apparat 3 Std lang ausgedämpft, dann mit einer 2—3%igen Siliconlösung (silicone fluid D. C. 200/1000 cs, Midland Silicones Ltd.) in Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und nach $^1/_2$ Std ausgespült, bei 110° C getrocknet und anschließend noch 2 Std bei 250—275° C gehalten. — Die Verff. beschreiben Wasserbestimmungen mit ihrem Apparat, die im Bereich von 0,3—1,6 g Wasser eine Genauigkeit von ± 5% ergeben. KLAUS BRODERSEN

Über die Verwendung des Fischer-Reagenses zur Bestimmung kleiner Wassermengen berichten A. V. SOKOLOV, N. K. MICHAILJAN u. G. F. KOROTAJEVA[1]. Sie bestimmen den *Wassergehalt von Benzol, α-Methylstyrol, Diäthylenglykol und Phenol in absolutem Methanol.* Die Ergebnisse sind besser als die nach der Magnesiumnitridmethode. W. BÖHM

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. G. GASSNER, *Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel*, herausgegeben von F. BOTHE. 3. verbesserte Auflage. 400 Seiten mit 866 Abbildungen. Verl. G. Fischer, Stuttgart 1955. Preis 33,— DM.

Das Buch, dessen Verf. die Herausgabe der 3. Auflage nicht mehr erlebte, weist gegenüber der 1950 erschienenen 2. Auflage[2] einige erweiternde Veränderungen auf, welche zu einer Vermehrung des Umfanges und der Zahl der Abbildungen führten. Neben der Neuaufnahme verschiedener Pflanzen wie z. B. Ananas, Brombeere wurde das Kapitel über Honig vergrößert, besonders unter Berücksichtigung ausländischer Honigsorten. Den Abbildungen dieses Abschnittes wurden zur Hervorhebung kleiner Strukturen der Maßstab 1 : 400 zugrundegelegt, während in allen übrigen Kapiteln für die Zeichnungen der Gewebe die 200fache Vergrößerung beibehalten wurde. Unter der Voraussetzung mikroskopischer und botanischer Grundkenntnisse ist das Buch für Studierende eine gute Einführung in die Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel; für die Praxis des Nahrungsmittelchemikers stellt es aber ein bewährtes, unentbehrliches Handbuch dar.

R. RITTER

J.-A. GAUTIER, *Mises an point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique.* Vierte Serie. 212 Seiten mit 21 Abbildungen. Verlag Masson & Co., Paris 1956. Preis 2400,—fr.

Auf die 1. bis 3. Serie der Sammlung von Vorträgen ist bereits früher hingewiesen worden[3]. Die vorliegende 4. Serie enthält folgende Beiträge: J.-É. COURTOIS, *Einige neue Errungenschaften in der Analyse der Zuckerarten* (Qualitative Unterscheidung und quantitative Bestimmung nach der papierchromatographischen oder säulenchromatographischen Trennung, neue Methoden zur quantitativen Bestimmung der reduzierenden Zucker); P. JAULMES und G. HAMELLE, *Bestimmung des Trockenextraktes von Wein;* P. MESNARD, Die *Acetylierung der Hydroxylgruppe und ihre analytischen Anwendungen;* P. NAVELLIER, *Konservierung und Analyse verderblicher Proben, Untersuchung von verdorbener Milch;* P. SOUCHAY, *Die Polaro-*

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 800—801 (1957) (Russisch). Wiss. Forschungsinst. f. synthet. Alkohole u. organische Produkte.

[2] Vgl. diese Z. **135**, 301 (1952).

[3] Vgl. diese Z. **141**, 118 (1954); **144**, 278 (1955); **150**, 193 (1956).

graphie und ihre analytischen Anwendungen; R. Truhaut, *Fremdsubstanzen in Lebensmitteln, biologische und analytische Gesichtspunkte des Problems.*

H. Kurtenacker

Bestimmung von Blei und Kupfer in organischem Material (Lebensmitteln). D. Abson und A. G. Lipscomb[1] haben die durch trockenes Veraschen der Probe auftretenden Verluste untersucht. Verbrennt man aschearme Substanzen (z. B. Zucker) ohne Zusatz, so können schon bei 500° C bis zu 20% des vorhandenen Bleis verlorengehen. In Gegenwart von Schwefelsäure wird jedoch bei dieser Temperatur alles Blei in der „Sulfatasche" zurückgehalten. Beschleunigt wird die Verbrennung, wenn nach dem Abrauchen der Schwefelsäure Magnesiumcarbonat zu dem kohligen Rückstand hinzugefügt wird. Infolge der damit verbundenen Erhöhung der Aschenmenge ist es sogar möglich, die Verbrennungstemperatur ohne Gefahr von Bleiverlust auf 550° C zu steigern und hierdurch die Veraschung abermals zu beschleunigen. Um später bei der Umsetzung des Bleis mit Dithizon in alkalischer Lösung das Ausfallen von Magnesium- oder Erdalkaliverbindungen (meist als Phosphate) zu verhindern, beschränkt man den Magnesiumcarbonatzusatz auf aschearme Substanzen und fügt in allen Fällen sicherheitshalber kurz vor der Dithizonreaktion noch Hexametaphosphat hinzu. Kalkreiches Material bildet beim Verbrennen in Gegenwart von Schwefelsäure Calciumsulfat, welches später in Salzsäure größtenteils unlöslich ist und Blei einschließt. Man kocht dann die Asche $1^1/_2$ Std mit 5%iger Sodalösung und verwandelt dadurch das Calciumsulfat in Calciumcarbonat, welches sich in Salzsäure klar löst. — Kupfer ist schwerer flüchtig als Blei und bleibt daher erst recht bei 550° C vollständig erhalten. — *Arbeitsweise.* 10 g aschearmes Probenmaterial vermischt man mit 5 ml verdünnter Schwefelsäure (1:4), erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist und eine spröde, kohlige Masse übrigbleibt, zerkleinert diese in einer Reibschale, tränkt sie in einer Quarzschale mit 10 ml einer wäßrigen Magnesiumcarbonataufschlämmung (8 g/100 ml), trocknet und verascht vollständig bei 550° C. Die Asche löst man in verdünnter Salzsäure. In der Hälfte der Lösung bestimmt man wie üblich das Blei mit Dithizon, wobei man 10—20 ml 10%ige Natriumhexametaphosphatlösung hinzufügt, um Erdalkalifällungen zu vermeiden, während man in der anderen Hälfte den Kupfergehalt auf bekannte Weise mit Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat ermittelt. — Die Originalarbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften.

Zur Bestimmung von Bleispuren in Nahrungsmitteln trennen E. I. Johnson und R. D. A. Polhill[2] das Blei von anderen Metallen (außer Zink) dadurch ab, daß sie die 1 n salzsaure Aschenlösung durch eine Säule mit einem Anionenaustauscher in der Chloridform hindurchschicken, in welcher Blei, Zink, Cadmium und Wismut adsorbiert werden, worauf sie das Blei (und Zink) mit 0,01 n Salzsäure eluieren, während Cd und Bi am Austauscher haften bleiben. Das Blei wird sodann auf bekannte Weise mit Dithizon, z. B. nach dem Einfarbenverfahren von L. J. Snyder[3] quantitativ bestimmt. Mehr als 0,1 g Calcium, Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure verhindern die vollständige Bleiadsorption; 1 n Schwefelsäure dient zum Reinigen des Austauschers nach Gebrauch. — *Arbeitsweise.* Feinkörniges Anionenaustauschharz (z. B. Amberlite IRA-400) tränkt man über Nacht in 2 n Salzsäure, füllt es etwa 8 cm hoch in ein 15 cm langes und 0,8 cm weites Rohr und wäscht es nacheinander mit 1 n, 0,01 n und abschließend mit 10 ml 1 n Salzsäure. Von dem auf Blei zu untersuchenden Material verascht man bis zu

[1] Analyst **82**, 152—160 (1957). J. Mackintosh & Sons Ltd., Halifax, Yorks. (Engl.).
[2] Analyst **82**, 238—241 (1957). Depmt. Government Chem., London (England).
[3] Analyt. Chemistry **19**, 684 (1947).

5 g Trockensubstanz bei höchstens 500° C, wobei man zur Beschleunigung notfalls etwas Magnesiumnitratlösung hinzufügt, löst die Asche in 4 ml 2 n Salzsäure unter Erwärmen auf und filtriert unter Nachwaschen und Verdünnen mit Wasser auf 8 ml. Von dieser Lösung gibt man 5 ml mit höchstens 40 μg Pb auf die Austauschersäule (1 ml/min), läßt 25 ml 1 n Salzsäure nachfolgen (2 ml/min) und eluiert mit 0,01 n Salzsäure (1 ml/min), wobei man die ersten 2,5 ml Eluat, welche aus verdrängter unverdünnter 1 n Salzsäure bestehen, verwirft und die folgenden 10 ml, welche alles Blei enthalten, sammelt. Hierzu fügt man 30 ml alkalische Tarnlösung (340 ml Ammoniak [D 0,880] + 75 ml 2%ige Natriumsulfitlösung + 30 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung + 605 ml Wasser), ferner 10 ml Chloroform und schließlich 0,5 ml einer ammoniakalischen Dithizonlösung, welche man erhält, wenn man aus 6 ml einer Chloroformlösung mit 1 mg Dithizon/ml das Dithizon mit 10 ml 0,5 n Ammoniak extrahiert. Nach dem Durchschütteln und Trennen der Phasen mißt man die Absorption der Chloroformschicht bei 520 mμ. F. Neumann

Bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber (0—0,5 μg/g) in synthetischen Lebensmittelfarbstoffen geht H. Onrust[1] so vor, daß er die Farbstoffe in einer besonderen Apparatur mit Schwefelsäure-Salpetersäure naß verascht und zum Schluß Perchlorsäure zugibt, um farblose Aufschlüsse zu erhalten. Es wird mit Rückflußkühler gearbeitet, um Hg-Verluste zu vermeiden. Die Extraktion des Quecksilbers erfolgt aus schwach saurer Lösung mit Dithizonlösung in Chloroform. Das Hg wird durch Zerstörung des Hg-dithizonats mit saurer Kaliumpermanganatlösung in wäßrige Lösung übergeführt. Die colorimetrische Bestimmung wird dann nach dem Dithizonverfahren von R. Belz und J. F. Reith[2] vorgenommen. (Ausführliche Beschreibung von Apparatur und Methode im Original.) L. Acker

Die Unterscheidung naturreiner von gezuckerten Weinen und Bestimmung des natürlichen Alkoholgehaltes ist H. Rebelein[3] unter Verwendung seines früher veröffentlichten Verfahrens zur Bestimmung von Glycerin und Butylenglykol im Wein[4] gelungen. Da es sich beim enzymatischen Gärungsvorgang um ein System von chemischen Gleichgewichten handelt, die den Regeln des Massenwirkungsgesetz gehorchen, gilt unter Einbeziehung der Butylenglykolbildung die Gleichung $Gl \cdot Bu/A^3 = K$, worin Gl Glycerin, Bu Butylenglykol und A Alkohol bedeuten. Bei naturreinen Weinen liegt der K-Wert bei $8 \cdot 10^{-6}$. Liegt dieser unter $7 \cdot 10^{-6}$, so handelt es sich um Wein aus unreifen Trauben, um gezuckerten oder gespriteten Wein. Liegt der Wert unter $4{,}5 \cdot 10^{-6}$, dann ist der Wein gezuckert oder aufgespritet. Erhöht sich der K-Wert auf über $9 \cdot 10^{-6}$, so liegt ein Wein aus überreifen Trauben vor. Spitzenweine müssen daher den K-Normalwert um ein Vielfaches übersteigen. Außer aus dem Glyceringehalt ($Gl \cdot 12{,}5$) und dem Butylenglykolgehalt ($100 \cdot \sqrt[3]{Bu}$) läßt sich der natürliche Alkoholgehalt auch nach $A = 50 \cdot \sqrt[3]{Gl \cdot Bu}$ berechnen. Der Mindestwert an zugesetztem Alkohol unter Berücksichtigung einer Toleranzbreite von $\pm$ 10% des Wertes wird wie folgt berechnet: Zugesetzter Alkohol = gefundener Alkohol — $55 \sqrt[3]{Gl \cdot Bu}$. Für 129 Weine werden Alkohol-, Glycerin- und Butylenglykolgehalt angegeben. B. Rossmann

---

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 383—386 [Holländisch]. Keuringsdienst van Waren, Rotterdam (Holland).

[2] Vorgeschlagen 1956 der Kommission für die Bestimmung von Spurenelementen in Lebensmitteln (International Union of Pure and Applied Chemistry).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 403—420 (1957). Staatl. Chem. Unters.-Anst., Würzburg.

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296 (1957); vgl. diese Z. **159**, 308 (1958).

Eine quantitative papierchromatographische Bestimmungsmethode der Äpfelsäure haben G. Lehongre, H. Tanner und H. Rentschler[1] beschrieben. Sie arbeiten in Anlehnung an das von P. Flesch und D. Jerchel[2] angegebene Verfahren. Sie legen die Äpfelsäure durch Kationenaustauscher frei, trennen papierchromatographisch auf, ziehen die Ränder der nach Besprühen mit Acridin im UV-Licht aufleuchtenden Flecken nach und wägen die ausgeschnittenen Papierstücke. — *Arbeitsweise.* 50 ml des zu untersuchenden *Weines* werden mit genau 25 mg L-Äpfelsäure, gelöst in einigen ml Wasser, versetzt. Dann läßt man die Lösung durch eine Säule aus Amberlite IR 120 oder Dowex 50 von etwa 20 cm Länge und 2 cm ∅ mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je Sekunde laufen und spült mit dest. Wasser so lange nach, bis nahezu 150 ml in einem 150 ml-Meßkolben erreicht sind. Nach Prüfung des Durchlaufs auf neutrale Reaktion wird zur Marke aufgefüllt und gemischt. 75 ml davon werden auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale auf etwa 5 ml eingeengt. Man überführt in ein 10 ml-Meßkölbchen und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Zur Papierchromatographie werden auf das Papier (Schl. & Sch. 2043 b) mit einer Mikropipette 5; 15; 25 und 40 μl dieser Lösung neben 2,5; 5; 7,5; 10; 15 und 20 μl einer Lösung von 10 g L-Äpfelsäure/l aufgetragen. Unter Verwendung eines Gemisches von n-Butanol-tert. Amylalkohol-98%iger Ameisensäure-Wasser (7,5:2,5:3:3) wird absteigend gearbeitet. (Das Lösungsmittelgemisch wird wenigstens 24 Std vor Gebrauch bereitet, als Fließmittel wird die obere Phase verwendet.) Die Laufzeit beträgt 13—15 Std. Im gut ventilierten Abzug wird 3 Std getrocknet. Dann wird mit alkoholischer Acridinlösung beiderseitig besprüht. Bei der sich unmittelbar anschließenden Betrachtung im UV-Licht lassen sich die einzelnen Säuren als scharf umränderte gelbe Flecken erkennen. Die der Äpfelsäure zuzuordnenden Flecken vom R_f-Wert $\sim$ 0,4 werden mit Bleistift umrandet, ausgeschnitten und gewogen. Die Gewichte der Flecken mit bekannten Mengen Äpfelsäure werden auf logarithmischem Papier auf der Ordinate aufgetragen, auf der Abszisse die zugehörigen Konzentrationen. Die gefundenen Gewichte sollen eine Gerade bilden, zumindest im Bereich zwischen 50 –200 μg. Diese Gerade dient zur Berechnung der in den anderen Flecken enthaltenen Äpfelsäure. Die tatsächlich vorhandene Menge an Äpfelsäure in g/l beträgt $x \cdot 0{,}4/a - 0{,}5$, wobei x die gefundene Menge an Äpfelsäure und a die aufgetragene Anzahl μl bedeuten. Der abzuziehende Betrag von 0,5 entspricht der zu Beginn zugesetzten Äpfelsäuremenge. Es wird zur Erhöhung der Genauigkeit das arithmetische Mittel aus allen Einzelwerten gebildet.

L. Acker

Zur quantitativen Bestimmung der Antioxydantien Propyl-, Octyl- und Dodecylgallat in Ölen und Fetten geben H. J. Vos, H. Wessels und C. W. Th. Srx[3] folgende *Vorschrift.* 50 g Öl oder Fett werden in 200 ml Petroläther (Kp 40—60° C) gelöst. (Bei Cocosfett, Palmkernfett, Rinderfett oder Schweineschmalz werden 25 g mit 25 g gallatfreiem Erdnußöl gemischt). Die Lösung wird 5mal mit 20 ml-Anteilen dest. Wasser bei 30° C 2 min lang geschüttelt. Die wäßrigen Phasen werden in einen 110 ml-Meßkolben unter Nachwaschen filtriert. Dann schüttelt man die Petrolätherschicht, aus der das Wasser so weit wie möglich entfernt ist, zuerst mit 55 ml und dann 4mal mit 15 ml Methanol 2 min lang aus. Sollte hierbei schon Triglycerid auskristallisieren, so erwärmt man auf etwa 25° C. Nach der letzten Extraktion läßt man zur Trennung der Schichten 30 min lang stehen. Während dieser Zeit werden die in einem 150 ml-Scheidetrichter gesammelten Auszüge mit 3 ml dest. Wasser versetzt und geschüttelt. Den letzten nach 30 min er-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 40—46 (1957). Versuchsanst., Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil (Schweiz).

[2] Die Wein-Wissenschaft **9**, 1 (1955); vgl. diese Z. **152**, 454 (1956).

[3] Analyst **82**, 362—367 (1957). Inst. Nutrition Res., Utrecht (Niederlande).

haltenen Methanolauszug gibt man dann hinzu und schüttelt erneut um. Die klare untere Schicht gibt man in einen 110 ml-Meßkolben und füllt mit Methanol zur Marke auf. Zur *Bestimmung von Propylgallat*, das im wäßrigen Extrakt enthalten ist, pipettiert man 10 ml von dieser Lösung in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 1 ml Eisen(II)-tartratlösung (100 mg $FeSO_4$ und 500 mg Natriumkaliumtartrat in 100 ml dest. Wasser; jeweils frisch bereitet) zu, füllt mit 1%iger Natriumacetatlösung auf und mißt nach 10 min die Extinktion bei 530 mμ gegen Wasser in 2 cm-Küvetten (E_1). Man bestimmt die Extinktion der Blindlösung, die man erhält, indem man 10 ml des wäßrigen Extrakts lediglich mit 1%iger Natriumacetatlösung zu 50 ml auffüllt (E_2). Mit 10 ml einer Lösung von 5 mg Propylgallat in 100 ml Methanol verfährt man in gleicher Weise, indem man einmal mit Eisentartrat (E_3), einmal ohne Eisentartrat(E_4) die Extinktion mißt. Der Gehalt an Propylgallat in Prozenten errechnet sich zu $[(E_1—E_2)/(E_3—E_4)] \cdot (1/2p) \cdot (110/100)$, worin p = Fettgewicht in g ist. Zur *Bestimmung von Octyl- und Dodecylgallat* pipettiert man 10 ml des Methanolextraktes in einen 150 ml-Scheidetrichter, bei Cocosfett usw. müssen 20 ml genommen werden. Nach Zugabe von 1 ml Eisen(II)-tartratlösung und 40 ml Natriumacetatlösung wird durchgeschüttelt. 10 min später fügt man 20 ml einer Mischung aus gleichen Teilen Isoamylalkohol und Petroläther zu und schüttelt 2 min lang kräftig; man wiederholt mit 20 ml der gleichen Mischung. Die Extrakte werden in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, mit 3 ml Methanol versetzt und mit Isoamylalkohol aufgefüllt. Man bestimmt die Extinktion bei 550 mμ gegen reinen Isoamylalkohol (E_1). Mit 10 ml des Methanolextrakts verfährt man in der gleichen Weise, aber unter Weglassung der Eisentartratlösung (E_2). Ebenso bestimmt man die Bezugswerte für Octyl- oder Dodecylgallat, indem man 10 ml einer Lösung von 5 mg Gallat in 100 ml Methanol einmal mit (E_3) und einmal ohne Eisentartrat (E_4) behandelt. Die Entscheidung darüber, ob Octyl- oder Dodecylgallat vorliegt, kann dadurch getroffen werden, daß man 1,5 ml Eisentartratlösung zu 5 ml Methanolextrakt gibt, nach 5 min mit 1 ml des Gemisches Isoamylalkohol-Petroläther versetzt und umschüttelt. Wird die obere Schicht violettblau, so ist Dodecylgallat anwesend, da Octylgallat unter diesen Bedingungen keine Färbung gibt. Der Gehalt an Gallat in Prozenten errechnet sich zu $[(E_1—E_2)/(E_3—E_4)] \cdot (1/2p) \cdot (V_1/100) \cdot (10/V_2)$, worin V_1 das Endvolumen des Methanolextrakts und V_2 das Volumen des für die Bestimmung genommenen Extrakts (10 oder 20 ml) bedeuten. Andere anwesende Antioxydantien wie Butylhydroxyanisol oder Butylhydroxytoluol gehen in die Methanolphase, beeinflussen jedoch nicht in den gewöhnlichen Konzentrationen die Bestimmung der Gallate. Synergisten, wie Ascorbinsäure, Citronensäure und Phosphorsäure, gehen in die wäßrige Phase. Ascorbinsäure stört nicht in Konzentrationen bis 0,3%, Citronensäure bis 0,01%, während Phosphorsäure schon bei Konzentrationen von 0,01% die Farbintensität merklich verringert. L. Acker

Über die Bestimmung der Jodzahl haben A. Seher und W. Arends[1] vergleichende Untersuchungen angestellt. Sie haben insbesondere eine von H. Stähli[2] angegebene Modifikation der Methode nach Wijs nachgeprüft, welche ein Ansteigen der Jodzahlwerte bei Verlängerung der Einwirkungszeit der Reagenslösung verhindern soll. Die Beobachtungen von Stähli konnten jedoch nicht bestätigt werden. Bei einer Einwirkungszeit von 24 Std war gegenüber einer zweistündigen Einwirkung die Jodzahl deutlich erhöht. Einen Anstieg zeigte auch die nach H. P. Kaufmann[3] bestimmte Jodzahl, allerdings in geringerem Umfange. Die nach

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 1—4 (1957). Univ. Münster,

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **46**, 121 (1955); vgl. diese Z. **151**, 123 (1956).

[3] Kaufmann, H. P., und E. Hansen-Schmidt: Arch. Pharmaz. **35**, 32 (1925); vgl. diese Z. **72**, 170 (1927).

zweistündiger Einwirkung des Reagenses von KAUFMANN erhaltenen Werte stimmen am besten mit der Hydrierjodzahl überein, die ein einwandfreies Maß für die vorhandenen Doppelbindungen darstellt, während die nach WIJS-STÄHLI in der gleichen Zeit erhaltenen Werte immer etwas höher liegen.

H. SULSER[1] hat, angeregt durch die vorstehenden Befunde von A. SEHER und W. ARENDS, die von H. STÄHLI angegebene Modifikation der Jodzahlbestimmung nach WIJS ebenfalls kritisch überprüft. Er findet bei Verwendung der nach Vorschrift hergestellten Lösungen ebenfalls keine Konstanz der Jodzahlen bei Einwirkungszeiten von 2 und 24 Std. Wie er aber feststellt, hängt dies damit zusammen, daß seine Lösung lediglich einen Jodüberschuß von 5,6 g/l an Stelle der von STÄHLI für unerläßlich gehaltenen 7 g/l enthielt. Wird der Jodüberschuß auf diese Konzentration erhöht, dann werden auch bei den Ölen mit hohen Jodzahlen, z. B. Leinöl, praktisch konstante Werte erhalten. Die Tatsache, daß trotz Einhaltung der Vorschrift die geforderte Konzentration an Jod nicht erreicht worden ist, hängt damit zusammen, daß die käuflichen Jodtrichloridpräparate wechselnde Zusammensetzung aufweisen. Man muß also vor Bereitung der Lösung nach WIJS-STÄHLI die Qualität des Jodtrichloridpräparates durch Titration prüfen und dann darauf achten, daß der durch Titration festzustellende Jodüberschuß wenigstens 7 g/l beträgt. Die abweichenden Resultate von SEHER und AHRENDS werden auf diese Unterschiede in der Zusammensetzung der Reagentien zurückgeführt. L. ACKER

Aus dem Zuckergemisch von Getreidesirup isolieren R. L. WHISTLER und J. L. HICKSON[2] papierchromatographisch neun Komponenten: *Glucose, Maltose, Isomaltose, Maltotriose, Isomaltotriose, Maltotetrose, Maltopentose, Maltohexose* und *Maltoheptose*. Sie werden colorimetrisch quantitativ bestimmt. — *Durchführung.* Zur Abtrennung der ersten 4 Substanzen gibt man auf Whatman-Papier Nr. 1 (18 × 57 cm) mit einer Mikropipette zwei 10 μl-Proben des 25%igen Sirups als Striche und zwei 5 μl-Proben als Punkte an mit Hilfe einer Schablone vorgezeichneten Stellen auf (Zeichnung im Original). Nach dem Trocknen biegt man oben um und chromatographiert 36 Std absteigend bei 25—30° C. Als Lösungsmittel verwendet man n-Butanol/Äthanol/Wasser (2:1:1) sowie auch Gemische aus Äthylacetat/Pyridin/Wasser (5:2:5) oder (10:4:3). Zur Isolierung der restlichen 5 Substanzen bringt man eine Linie mit 10 μl und 4 Punkte mit 5 μl auf, zerschneidet den Streifen 4mal längs bis auf 1 cm am Ende und chromatographiert 96 Std. Alle 24 Std wird ein Streifen herausgenommen, um die Trennung zu verfolgen. Die Chromatogramme werden nach dem Trocknen mit Anilinhydrogenphthalat entwickelt. Man schneidet die Zonen aus und rollt sie zu kleinen Zylindern, die man mit einer Cr-Ni-Klammer am Kühler des Extraktors aufhängt. Dann siedet man 2 ml 0,01 n Salzsäure 1 Std auf dem Ölbad bei 120° C unter Rückfluß. Für die colorimetrische Bestimmung werden hauptsächlich 2 Methoden angewendet. 1. Eine Probe des Extrakts mit 100 bis 600 μg Zucker versetzt man mit 3 ml Phenol-3,5-Dinitrosalicylsäure-Reagens[3], 2 ml 6 n Natronlauge und 1 ml 50%iger Kaliumnatriumtartratlösung. Man verdünnt auf 10 ml, mischt, stellt 10 min in ein siedendes Wasserbad, bringt wieder auf 10 ml und mißt die Absorption bei 543 mμ. Man vergleicht mit einer Eichkurve. 2. Eine Extraktprobe mit 10—125 μg Zucker versetzt man mit 0,15 ml 80%igem

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 5—11 (1957). Gesundheitsamt Bern (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1514—1517 (1955). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA).

[3] BOREL, E., F. HOSTETTLER u. H. DEUEL: Helv. chim. Acta **35**, 115 (1952); vgl. diese Z. **139**, 53 (1953).

wäßrigem Phenol und 5 ml 96%iger Schwefelsäure. Man mischt, läßt 30 min stehen und mißt bei 490 mμ. Die Abweichungen betragen ± 1,3%. — Die R_f-Werte, spezifische Drehung, Polymerisationsgrad und Analysenergebnisse sind in Tabellen angegeben. MARGOT ZIMMERMANN

Trennung und Identifizierung der einzelnen Inositphosphorsäureester werden von J. SCHORMÜLLER und G. WÜRDIG[1] durch Ringpapierchromatographie durchgeführt. Die Vergleichssubstanzen werden nach den Angaben von S. POSTERNAK und TH. POSTERNAK[2] sowie M. H. MCCORMICK und H. E. CARTER[3] durch Spaltung des Phytins dargestellt. Als Kammern dienen 2 aufeinander passende Exsiccatorendeckel von 27 cm innerem und 32 cm äußerem Durchmesser. Das Lösungsmittel befindet sich in einer kleinen Petri-Schale und wird durch einen Docht aus Filtrierpapier dem Chromatographiebogen zugeführt. Verwandt wird Schl. & Sch.-Papier Nr. 2045 b gl (nachgeglättet). Das Lösungsmittel wird jeweils 1 Std vor Beginn des Chromatogramms angesetzt aus 74 ml Aceton, 1 ml einer 0,1 m wäßrigen Lösung von Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat (ÄDTA), die 3,36 g des Reagenses in 100 ml enthält, und 25 ml 25%iger, frisch bereiteter Trichloressigsäure. 30 ml des Lösungsmittels werden für ein Chromatogramm benötigt. Das fertige, lufttrockne Chromatogramm wird mit einem Gemisch aus 25 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung, 10 ml 1 n Salzsäure, 5 ml 60%iger Perchlorsäure und 60 ml Wasser besprüht. Die Substanzen werden im ungefilterten Licht einer UV-Lampe nach 1—2 min als blaue Flecke auf weißem Grund sichtbar. Eine Ausnahme bildet die Inositmonophosphorsäure, die etwas blauviolett erscheint. Bei längerer Bestrahlung bleicht die Farbe wieder aus. Nachstehend sind Positionskonstanten P_K der Ester der Inosit-monophosphorsäure-bis-hexaphosphorsäure angegeben. Die R_f-Werte bezogen auf den Ester der Orthophosphorsäure = 100 sind: Mono 45, Di 54, Tri 63, Tetra 70, Penta 75, Hexa 81. Die Trennung der einzelnen Ester nach dieser Methode ist auch in biologischem Material möglich. EVA NEUHAUS

Zur Feuchtigkeitsbestimmung in Stärke vergleichen M. ULMANN und F. SCHIERBAUM[4] die Warmlufttrockenschrankmethode und die Infrarottrocknung. Die Trocknung im Trockenschrank (4 Std bei 120° C) liefert im Vergleich zur Infrarottrocknung (30 min auf dem Drehtisch mit exzentrisch angeordnetem Infrarotstrahler oder Trockenschrank mit Infrarotstrahlern) um 0,3—0,5% niedrigere Werte. Die Reproduzierbarkeit der Infrarotmethoden ist die gleiche wie diejenige der Trockenschrankmethode (σ 0,1%). Chromatographische Untersuchungen von Kaltwasserextrakten der bei diesen Trocknungsverfahren erhaltenen Stärkeproben ließen eine thermische Veränderung der Stärkesubstanz erkennen, die besonders deutlich bei der Infrarottrocknung in Erscheinung trat[5]. L. ACKER

Die Fettbestimmung in flüssiger normaler Milch nach der gravimetrischen Methode von RÖSE-GOTTLIEB ist vom *Internationalen Milchwirtschaftsverband*[6] als internationale Standardmethode bekanntgegeben worden. Von der auf 20 ± 2° C erwärmten und gut durchgemischten Probe (notfalls zur besseren Verteilung des Fettes vorher auf 40° C erwärmen und durchmischen) werden etwa 10 g auf 1 mg

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 397—403 (1957). Techn. Univ. Berlin.
[2] Helv. chim. Acta **12**, 1165 (1928).
[3] Biochemical Preparations. Vol. 2, S. 65. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1952.
[4] Stärke **9**, 23—29 (1957). Inst. Ernähr.-forsch., Potsdam-Rehbrücke.
[5] Theoret. zur Feuchtigkeitsbestimmung s. M. ULMANN: Stärke **9**, 4—8 (1957).
[6] Milchwissenschaft **12**, 226—227 (1957). Internationaler Milchwirtschaftsverband.

genau in ein Extraktionsgefäß eingewogen, mit 2 ml 25%igem Ammoniak versetzt und 30 sec lang gut durchgemischt. Dann gibt man unter jeweiliger Durchmischung zuerst 10 ml 96%iges Äthanol, dann 25 ml Äther und schließlich 25 ml Petroläther (Kp 40—60° C) zu. Man läßt das Gefäß mindestens 2 Std stehen oder zentrifugiert mindestens 5 min lang bei 500—600 U/min. Die klare Äther-Petrolätherschicht wird in einen gewogenen Erlenmeyer- oder Stehkolben übergeführt. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft, der Rückstand 1 Std bei 70—75° C im Vakuumtrockenschrank (unter 50 mm Hg-Säule) oder im normalen Trockenschrank bei 102—105° C getrocknet. Nach dem Abkühlen wägt man den Kolben zurück. Das Trocknen wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, bzw. bis ein leichter Anstieg eingetreten ist. Die Genauigkeit wird mit ± 0,02% angegeben. L. Acker

Die Methoden zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren haben L. Acker und W. Diemair[1] kritisch überprüft. Wegen des bei der Lagerung eintretenden Lecithinabbaus kommt als analytische Größe zur Berechnung des Eigehaltes nur der Cholesteringehalt in Betracht. Das bisher in Deutschland gebräuchliche Verfahren von H. Riffart und H. Keller[2], bei dem das Cholesterin durch Ätherextraktion herausgelöst und dann colorimetrisch unter Auswertung der Liebermann-Reaktion bestimmt wird, führt gelegentlich zu niedrigen Werten, vermutlich infolge einer Lösungsbehinderung des Cholesterins. In diesen Fällen erweist sich die Extraktion mit Alkohol-Benzol (1:1) nach H. Hadorn und R. Jungkunz[3] als überlegen. Dieses Verfahren wird dahingehend modifiziert, daß die Extraktion in einem Heißextraktionsrohr vorgenommen wird, wobei 10 g gepulverte Eierteigwaren in einer Filterhülse mit 60 ml des Alkohol-Benzolgemisches 4 Std lang behandelt werden. Zur vollständigen Extraktion ist es zweckmäßig, das Teigwarenpulver mit Sand zu verreiben und vor Beginn der Extraktion die Filterhülse vom Rand her zu befeuchten. Der Extrakt wird eingedampft, mit 25 ml Äther aufgenommen und zur Abscheidung ätherunlöslicher Stoffe einige Stunden, am besten aber über Nacht stehen gelassen. Man filtriert in einen gewogenen Kolben, dampft ab und wägt nach halbstündigem Trocknen bei 105° C und Abkühlen im Vakuumexsiccator zurück. Die photometrische Bestimmung erfolgt in gleicher Weise wie bei Riffart-Keller. Da die durch Alkohol-Benzolextraktion gewonnen Cholesterinmengen wesentlich höher liegen als die mit Äther extrahierbaren, sind die Tabellen nach Riffart-Keller nicht zu verwenden. Es werden neue Berechnungstabellen mitgeteilt. Als Näherungsformel für die Berechnung des Eigehaltes in Eierteigwaren bei Verwendung von Hartweizengrieß wird angegeben: Eigehalt in Eiern je kg Grieß = (SG − 38)/26. [SG ist der Steringehalt in mg/100 g (i. T.)]. Auch die Cholesterinbestimmung mit Ätherextraktion nach Säureaufschluß wurde überprüft und hierfür eine Näherungsformel zur Berechnung des Eigehaltes angegeben. Jedoch werden danach schwankende Werte erhalten, so daß dem Verfahren mit Alkohol-Benzolextraktion der Vorzug gegeben wird. Zur näherungsweisen Berechnung kann auch die Gesamtmenge an Lipoiden, wie sie bei dieser Extraktion erhalten werden, herangezogen werden, die der Eibestimmung aus der Menge des Ätherextrakts überlegen ist. Die an Eierteigwaren bekannter Zusammensetzung unter Anwendung der verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse sind einander gegenübergestellt und lassen die Überlegenheit der Alkohol-Benzolextraktion erkennen. L. Acker

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 437—445 (1957). Univ.-Inst. f. Lebensmittelchem. Frankfurt/M.

[2] Z. Unters. Lebensmittel **68**, 113 (1934).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 197 (1952); vgl. diese Z. **139**, 232 (1953).

Vitamine. *Bestimmungsmethoden von Aneurin und Mercaptoaneurin* beschreiben B. Buděšínský und E. Vaníčková[1]. Das Aneurin wird bei p_H 1,2—1,5 mit Kaliumwismutjodid in Form der Verbindung $(C_{12}H_{18}N_4OS) \cdot (BiJ_4)_2$ gefällt. Das überschüssige Bi wird dann komplexometrisch bestimmt[2]. Mercaptoaneurin wird bromatometrisch unter potentiometrischer Kontrolle titriert. — *Ausführung. Bestimmung von Aneurin.* Etwa 120—300 mg Aneurin werden in 25 ml Wasser gelöst und mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden 5 ml 20%ige KJ-Lösung und genau 10 ml 0,25 m Kaliumjodowismutatlösung zugesetzt. das Gemisch wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, gemischt und filtriert, wobei die ersten 10 ml des Filtrats weggegossen werden. In 25 ml des klaren Filtrats erfolgt die Bi-Titration wie früher angegeben[2]. 1 ml der 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 8,432 mg Aneurinhydrochlorid (wasserfrei). — *Bestimmung von Mercaptoaneurin.* Man löst 80—100 mg Probe in 40 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung potentiometrisch. Das Inflexionspotential liegt bei 650 m V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelektrode). 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht 4,940 mg Mercaptoaneurin (wasserfrei).

Dehydroascorbinsäure im Hagebuttenkonzentrat hat J. Davídek und V. Šanda[3] mit Hilfe der Papierchromatographie auf dem Papier Whatman Nr. 1 im System Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) bestimmt[4]. Aus dem zu untersuchenden Muster werden zwei Proben aufgebracht, die erste direkt, die andere nach 20 minutiger Reduktion mit Schwefelwasserstoff. Aus den zwei Analysen wird der Gehalt der Dehydroascorbinsäure berechnet. Die Flecken werden mit Kontrollflecken des Standards mit zugegebener synthetischer Ascorbinsäure verglichen und so quantitativ ausgewertet. Zur Sichtbarmachung dient 2,6-Dichlorphenolindophenol.

Z. Stejskal

Eine Methode zur Bestimmung von α-Tocopherol durch Chromatographie an sekundärem Magnesiumphosphat haben F. Bro-Rasmussen und W. Hjarde[5] ausgearbeitet. Dabei ist sowohl eine Trennung von Carotin und Vitamin A als auch von den anderen Tocopherolen ohne vorhergehende Entfernung der Hauptmenge der Sterine möglich. Das zur Chromatographie erforderliche *Magnesiumphosphat* wird folgendermaßen vorbereitet: Vom Handelsprodukt (Magnesium phosphoricum purum Merck) wird eine 200 g wasserfreier Substanz entsprechende Menge 24 Std lang bei mindestens 176° C getrocknet und über konz. Schwefelsäure abkühlen gelassen. Dann kocht man das Pulver 15 min lang mit einer Lösung von 20 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ in 1,6 l dest. Waser. Man läßt etwas abkühlen, trennt dann im Scheidetrichter und wäscht mit 1 l Wasser nach. Man trocknet das Magnesiumphosphat mindestens 48 Std bei 176° C und läßt über konz. Schwefelsäure abkühlen. Nach vorsichtigem Zerkleinern wird durch ein 120-Maschensieb abgesiebt. Mit einer Aufschlämmung des so vorbehandelten Magnesiumphosphats in Petroläther (Kp unter 70° C) wird in einem Rohr von 20 cm Länge und 12 mm Durchmesser die Säule bereitet. Sie wird mit einer dünnen Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat abgedeckt. —

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 308—310 (1957) [Tschechisch]. (Mit engl., dtsch. u. russ. Zus.fass.). Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag (ČSR).

[2] Siehe dazu B. Buděšínský: Chem. Listy **27**, 1524 (1955); B. Buděšínský und E. Vaníčková: Českoslov. Farmac. **5**, 77 (1956); vgl. diese Z. **152**, 299 (1956); **156**, 226 (1957).

[3] Českoslov. Farmac. **6**, 151—153 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.). Forsch.-Inst. für Nahrungsmitteltechnologie, Prag (ČSR).

[4] Siehe V. Šanda: Českoslov. Farmac. **3**, 79 (1954).

[5] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 34—43 (1957). Statens Vitamin Lab., Kopenhagen (Dänemark).

Bestimmung. Eine 0,4—4 mg α-Tocopherol enthaltende Probe (aber nicht weniger als 2 g) wird mit $^1/_4$ ihres Gewichts an Pyrogallol und mit ebenso viel ml, als die Probemenge in g ausmacht, 60%iger Kalilauge (60 g KOH in 40 ml Wasser) und mit dem Vierfachen dieses Volumens an 96%igem Alkohol versetzt. Man verseift 10 min auf dem Wasserbad, gibt die dreifache Menge an Wasser hinzu, überführt in einen Scheidetrichter, spült mit 100—200 ml Äther nach und schüttelt 1 min. Die wäßrige Phase wird in einem zweiten Scheidetrichter mit 50—100 ml nochmals behandelt. Nach einer dritten gleichen Extraktion werden die Ätherextrakte vereinigt und mit 100 ml Wasser, dann mit 100 ml 0,5 n Kalilauge in 30%igem Alkohol und schließlich mit 100—200 ml-Anteilen von Wasser dreimal gewaschen. Die Ätherextrakte werden durch Filtrieren durch eine 2—3 cm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im CO_2-Strom auf dem Wasserbad bis auf wenige Milliliter eingeengt. Die letzten Milliliter Äther werden mittels eines CO_2-Stroms ohne Anwendung von Wärme entfernt. Man nimmt mit Petroläther auf und füllt in einem Meßkolben geeigneter Größe zur Marke auf. Eine etwa 0,4 mg α-Tocopherol entsprechende Menge des Petrolätherextraktes wird auf die oben beschriebene Säule gegeben. Nach Spülen mit 50 ml Petroläther wird das Auffanggefäß gewechselt, worauf dann α-Tocopherol mit insgesamt 150 ml Petroläther, der 2% an Äther enthält, eluiert wird. Carotin wird unter diesen Bedingungen nicht adsorbiert, dagegen aber β-, γ-, δ-Tocopherol und Vitamin A, jedoch ist für die Elution dieser Substanzen eine höhere Ätherkonzentration als 2% erforderlich. Die α-Tocopherolfraktion wird auf dem Wasserbad bei etwa 30° C auf 5—10 ml eingeengt. Diese Menge wird in einen Meßkolben übergeführt, mehrmals mit abs. Alkohol und Petroläther nachgespült. Der Kolben wird mit Alkohol und Petroläther aufgefüllt, so daß schließlich die beiden Lösungsmittel im gleichen Verhältnis vorliegen. Um die Wirksamkeit der chromatographischen Trennung zu prüfen, werden die letzten 5 ml Petrolätherеluat und die ersten 5 ml Petroläther-Äther-Eluat in einem 20 ml-Meßkolben mit 10 ml abs. Alkohol vereinigt. Nach Auffangen der Hauptfraktion werden noch 10 ml Eluat gesammelt und ebenfalls mit 10 ml abs. Alkohol vereinigt. Diese beiden, vor und hinter der Hauptfraktion entnommenen Proben dürften keine Reaktion auf α-Tocopherol geben. — Zur *colorimetrischen Bestimmung* werden 5 ml-Proben der Lösung, welche das isolierte α-Tocopherol enthält, mit 0,25 ml 0,1%iger Eisen(III)-chloridlösung in abs. Alkohol und 0,25 ml 0,25%iger alkoholischer Lösung von α,α′-Dipyridyl versetzt. Man bestimmt die Extinktion bei 520 mμ in einem Spektralphotometer genau 2 min nach Zugabe der Reagentien. Für die Blindprobe werden 2,5 ml Petroläther + 2,5 ml abs. Alkohol mit der gleichen Menge an Reagentien versetzt. Für die Berechnung wird ein Wert von 400 für $E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 520 mμ zugrunde gelegt. — Die Verluste bei der chromatographischen Trennung sind sehr gering, sie sind hauptsächlich der Verseifung und der Extraktion zuzuschreiben. Bei Erzeugnissen mit geringem Gehalt an α-Tocopherol können sie bis zu 15% betragen, während bei Weizenkeimöl 98% wiedergefunden werden.

Wegen des unterschiedlichen biologischen Wertes der einzelnen Tocopherole reicht in den Fällen, wo neben α-Tocopherol auch noch nennenswerte Mengen an anderen Tocopherolen vorkommen, eine Gesamt-Vitamin E-Bestimmung nicht aus, wenn es auf die Ermittlung der biologischen Wirksamkeit ankommt. F. Bro-Rasmussen und W. Hjarde[1] haben daher ihre oben beschriebene Methode weiter ausgebaut. Die Tocopherole werden dabei, wie dort angegeben, an Säulen aus sekundärem Magnesiumphosphat von 20 cm Länge aus einer Lösung in Petroläther adsorbiert. Für die Elution werden Mischungen aus Petroläther und Äther

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 44—52 (1957).

mit einem von 2—7% ansteigenden Äthergehalt verwendet. Carotin wird unter diesen Bedingungen nicht adsorbiert, während Vitamin A erst bei einem Äthergehalt von 10—15% ausgewaschen wird. α- und ζ-Tocopherol werden zusammen eluiert bei 2% Ätheranteil, β-, γ- und ε-Tocopherol bei 4% und δ-Tocopherol bei 6—7%. Eine weitere Auftrennung der so erhaltenen Gemische scheint bei Verlängerung der Säule auf 50 cm möglich oder durch Anwendung einer verdrängenden Substanz mit einer zwischen derjenigen der Partner liegenden Adsorbierbarkeit. Da aber α- und ζ-Tocopherol fast die gleiche biologische Aktivität haben und ebenso die Aktivitäten von β-, γ- und ε-Tocopherol nicht sehr voneinander abweichen, so ist die hier erzielte Auftrennung für die meisten Zwecke ausreichend. Handelt es sich aber um die Beurteilung des antioxydativen Wertes, so ist allerdings eine weitere Auftrennung nötig, wofür dann eine Chromatographie an paraffinimprägniertem Papier oder eine Verteilungschromatographie an Kieselgursäulen nach der Fraktionierung an der Säule aus Magnesiumphosphat empfohlen wird.

L. Acker

Über die mikrobiologische Bestimmung von Vitaminen und Aminosäuren mit der (quadratischen) Groß-Plattenmethode berichten J. S. Simpson und D. F. Harris[1]. Sie bestätigen die Überlegenheit der Methode über die Petri-Schalen-, Röhrchen- und Kulturflaschenmethode. Bei Einhaltung aller bakteriologischen Kautelen liegt der Fehler für *Riboflavin* bei $\pm$ 7,0% ($\pm$ 16% Röhrchenmethode). Außerdem lassen sich *Nicotinsäure, Calcium-D-pantothenat, Folsäure, Pyridoxinhydrochlorid, Thiaminhydrochlorid, Tryptophan, Inosit* und *Biotin* gut bestimmen. Nach vorläufigen Untersuchungen eignet sich die Methode auch zur Routinebestimmung von Cholin, p-Aminobenzoesäure und einigen Aminosäuren.

E. Müller, Würzburg

Die papierchromatographische Trennung von Farbstoffen, die zur Lebensmittelfärbung zugelassen sind, beschreibt I. Netto[2]. Das papierchromatographische Verfahren eignet sich zugleich zur Prüfung, ob andere Farbstoffe zur Fälschung beigegeben worden sind. Die Versuche wurden mit folgenden Verbindungen ausgeführt: Rot Nr. 1 (Ponceau 3 R), Rot Nr. 2 (Amaranth), Gelb Nr. 1 und (Naphtholgelb S), Gelb Nr. 5 (Tartrazin), Grün Nr. 1 (Guineagrün B) und Blau Nr. 2 (Indigotin). — *Arbeitsweise.* Der Farbstoff oder eine Farbstoffmischung wird in destill. Wasser gelöst (etwa 0,01 g in 10 ml) und mit Hilfe einer Mikropipette (0,01 ml Volumen) auf das Papier zu einem runden Fleck aufgetragen (Whatman Nr. 1 in rechteckigen Stücken, 35 cm lang). Sollen mehrere Lösungen auf dem gleichen Papier chromatographiert werden, empfiehlt sich ein Abstand der Flecken von 3 cm. Das Papier wird 5 min bei 100° C in einem Ofen getrocknet und dann zum Sättigen mit Wasserdampf in den Trog eingehängt. Nach 12 Std chromatographiert man absteigend mit 1 n Salzsäure bei einer Temperatur von 17—23° C, bis die Front des Lösungsmittels 35 cm gewandert ist. Nach dem Trocknen des Chromatogrammes an der Luft kann ohne weitere Behandlung in weißem Licht oder unter einer UV-Lampe geprüft werden. Gelb Nr. 1 und Grün Nr. 1 werden in weißem Licht nur nach Behandlung des Chromatogrammes mit Ammoniakdampf sichtbar. — Die Farbstoffe verschiedener Hersteller werden miteinander verglichen und R_f-Werte der reinen Farbstoffe und aus Auftrennungen von Mischungen mitgeteilt.

D. Jentzsch

---

[1] Analyst **82**, 210—211 (1957). William Arnott Pty. Ltd., Homebush, N.S.W. (Australien).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 166—173 (1957). Lab. de Normalizaçào e Fiscalizàçao de Produtos, Lissabon (Portugal).

Die Methode zur quantitativen Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten von W. L. Stanley, S. H. Vannier und B. Gentili[1] stellt eine Modifikation der Methode von J. G. Kirchner, J. M. Miller und R. G. Rice[2] dar, die auf einer chromatographischen Trennung an Glasstreifen und einer spektrophotometrischen Messung des so abgetrennten Diphenyls beruht. Die zur Chromatographie erforderlichen Glasstreifen (chromatostrips) werden nach J. M. Miller und J. G. Kirchner[3] so hergestellt, daß man Glasstreifen (13 × 136 mm) mit einer Kieselsäureaufschlämmung folgender Zusammensetzung bedeckt: 5,7 g Kieselsäure, 3 g Stärke, 0,5 g Zinkcadmiumsulfid, 0,5 g Zinksilicat und 100 ml Wasser werden unter Umrühren auf 68° C im Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Wasser wird die Temperatur auf 72° C erhöht. Alsdann versetzt man mit weiteren Wassermengen, bis eine freifließende Aufschlämmung erreicht ist. Mit dieser Aufschlämmung werden die Glasstreifen gleichmäßig bedeckt. Hierzu kann eine Wanne von etwa der gleichen Länge und Breite wie die Glasstreifen, aber etwas höher und am einen Ende offen, gute Dienste leisten. Der Glasstreifen wird in diese Wanne eingelegt, mit der Aufschlämmung bedeckt, die Oberfläche wird glatt gestrichen und dann wird der Glasstreifen am offenen Ende herausgezogen. Man läßt einige Minuten an der Luft trocknen, erhitzt dann 30 min in einem ventilierten Trockenschrank bei 105° C. Die fertigen Glasstreifen werden in einem Exsiccator über NaOH aufbewahrt. Vor der Benützung ist ein Vorwaschen der Streifen erforderlich, um Spuren organischer Substanzen zu entfernen. Dazu stellt man die Streifen in Reagensgläser, die 1 ml Petroläther enthalten und läßt das Lösungsmittel bis zur Spitze aufsteigen. Dann stellt man die Streifen umgekehrt in ein Gestell, das in Höhe des oberen Endes der Streifen eine Wanne trägt, von der aus die Streifen über einen Docht aus Filtrierpapier mit 95%igem Alkohol versorgt werden. Diese Alkoholwäsche dauert mindestens 3—4 Std. Die Streifen werden dann 4 min bei 85° C im ventilierten Trockenschrank getrocknet. — Je nach der zur Verfügung stehenden Menge an Citrusfrüchten wählt man die zu verarbeitende Probemenge, von der man zerkleinerte ganze Früchte, Saft und zerkleinerte Schalen getrennt untersucht. Für die Analyse einer einzigen Frucht schneidet man diese in Stücke, zerkleinert in einem Mixgerät nach Zugabe von 200 ml Wasser und verdünnt auf 1500 ml. Zur Wasserdampfdestillation gibt man in einen 3 l-Destillierkolben entweder 1500 g Saft oder 100 g zerkleinerte Schalen, die man auf 1500 ml mit Wasser verdünnt hat, oder einen Brei aus 200 g ganzen Früchten, den man mit Wasser auf das gleiche Volumen verdünnt hat. Man destilliert in einen Clevenger-Aufsatz, der die Sammlung des Destillats in einer graduierten Auffangbürette erlaubt, und füllt in diese dest. Wasser und 1 ml n-Heptan oder Isooctan. Nach dreistündiger Destillation wäscht man das Auffangrohr mit 1 ml Petroläther oder Isooctan, zieht die wäßrige Phase ab, liest das Volumen der organischen Phase ab, die Öl und Diphenyl enthält und sammelt die Lösung in einem Fläschchen. Auf den präparierten Glasstreifen zieht man zwei Linien im Abstand von 10 cm mit einem Abstand der Startlinie von 1,5 cm vom Ende. Man trägt auf drei verschiedenen Streifen je 0,01 ml der bei der Destillation erhaltenen Lösung auf und stellt sie umgekehrt in Reagensgläser, die 1 ml Petroläther (Kp 30—60° C, durch Schütteln mit Aktivkohle zusätzlich gereinigt) enthalten, stöpselt zu und läßt das Fließmittel bis zur oberen Marke aufsteigen. Dann nimmt man die Streifen heraus und läßt das Fließmittel verdunsten. Die Streifen werden im UV-Licht (mit Schwerpunkt 253,7 mμ) betrachtet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 282—286 (1957). Vegetable Chem. Lab., Pasadena, Calif. (USA).

[2] J. agric. Food Chem. **2**, 1031 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 2002 (1954); vgl. auch diese Z. **136**, 370 (1952), **142**, 121 (1954); **145**, 318 (1955).

Es sind drei lilafarbene Flecken auf gelbem Grund zu sehen. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des ätherischen Öls bleiben am Startpunkt. Die Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Limonen) bleiben etwa 2 cm von der Lösungsmittelfront entfernt, während Diphenyl sich ungefähr in der Mitte des Streifens befindet. Die diesen Flecken enthaltende Zone wird mit einem Spatel abgeschabt, auf Glanzpapier gesammelt und in ein Reagensglas übergeführt. Man fügt 5 ml 95%igen Alkohol zu, verschließt und läßt 15 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Man überführt mit Hilfe eines Filterstabes die Lösung in eine 1 cm-Küvette und mißt die Extinktion bei 248 $m\mu$. Eine Standardkurve wird aufgestellt, indem man von einer Stammlösung in n-Heptan ausgeht, die 1,0 mg Diphenyl in 1 ml enthält. Man trägt dann Mengen von 1,5—12 μl auf die Streifen auf und behandelt diese in gleicher Weise. Berechnung: Diphenyl (ppm) $= (M/W) \cdot (V_1/V_2) \cdot (V_3/5)$. Darin bedeuten M = Anzahl μg aus Eichkurve, W = bei der Destillation eingesetzte Probemenge in Gramm, V_1 = abgelesene Milliliter der n-Heptanschicht in der Auffangbürette, V_2 = Milliliter n-Heptanschicht, die zur Chromatographie verwendet wurden, V_3 = Milliliter 95%iger Alkohol, die zur Extraktion der Kieselsäure verwendet wurden. L. Acker

Die Bestimmung des Schalenanteiles von Kakaoerzeugnissen durch Zählung der Sklereiden verdient nach H. van Brederode und C. J. Reeskamp[1] den Vorzug vor den Methoden, die auf der Bestimmung der Rohfaser und des Pektins beruhen. Alle drei Methoden werden rein rechnerisch auf ihre Standardabweichung miteinander verglichen. — *Mikroskopische Sklereidenzählung.* Man erhitzt 1,000 g trockenes und entfettetes Analysenmaterial 20 min lang auf dem siedenden Wasserbad mit 20 ml 5%iger Kaliumchloratlösung und 10 ml 4 n Salzsäure und anschließend nochmals 20 min lang nach weiterem Zusatz von 25 ml 4 n Natronlauge. Nach dem Zentrifugieren dekantiert man und wäscht den Rückstand durch abwechselndes Suspendieren mit Wasser und Zentrifugieren, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Nach der letzten Reinigung füllt man mit Glycerin auf 10,0 g auf und homogenisiert die Flüssigkeit durch vorsichtiges Schütteln des mit einem Gummistopfen verschlossenen Glases. Mittels eines Capillarröhrchens von 1 mm Durchmesser bringt man einen Tropfen der Suspension von etwa 10 mg Gewicht auf einen Objektträger und wägt ihn auf 0,1 mg genau. Nach dem Bedecken des Tropfens mit einem Zählrost zählt man bei 100—120facher Vergrößerung die Sklereidengruppen und -zellen aus und rechnet deren Anteil auf die Gesamtmenge um. Für die endgültige Berechnung müssen die Ergebnisse der Auszählung von 3—4 Präparaten zugrunde gelegt werden. Bei der Analyse zuckerhaltiger Kakaoprodukte bestimmt man den Zucker gesondert und bringt ihn in Anrechnung. Man kann dann auch nicht entzuckertes Analysenmaterial nach dessen Entfettung für den Aufschluß benützen.
K. Söllner

Zum mikroskopischen Nachweis von Gewürzen und anderen pflanzlichen Elementen in Lebensmitteln schließen E. Hanssen, R. Ihlenfeldt und G. Florian[2] die Proben vorher chemisch auf. 10—80 g fein zerkleinertes Material werden zunächst auf Müllergaze durch Auswaschen mit heißem Wasser von Zucker befreit. Fetthaltige Lebensmittel werden mit Petroläther in einer Becher-Zentrifuge entfettet, während wasserunlösliche Kohlenhydrate durch 2 min Kochen mit 150 ml 1—2%iger Salz- oder Schwefelsäure entfernt werden. Der auf der Müllergaze gut ausgewaschene Rückstand wird zur Entfernung der Eiweißstoffe mit 150 ml 1—2%iger Natronlauge kurz aufgekocht. Der ausgewaschene Rückstand wird

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 461—473 (1957); N. V. Cacaofabriek „De Zaan", Koog-Zaandijk (Holland).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 361—373 (1957). H. Bahlsens Keksfabrik K.G., Hannover.

mikroskopiert. In den Säure-, Laugen- und Waschwässeranteilen befinden sich Haare oder Pollenkörner, die zur Identifizierung dienen können. Mikroaufnahmen der *roten und schwarzen Johannisbeere, der Aprikose, von Paprika und Vanille* zeigen die charakteristischen zur Diagnose wichtigen Erkennungsmerkmale der besprochenen Drogen. B. Rossmann

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die Bestimmung von Mangan in Kupferlegierungen führen E. M. Skobec und N. I. Belinskaja[1] polarographisch aus durch Oxydation an einer Platinanode in ammoniakalischer Lösung unter Verwendung einer Kalomelelektrode als Kathode. — *Arbeitsgang.* 0,3 g der Legierung werden in 2—3 ml Salpetersäure (1:1) gelöst und die Stickoxyde vertrieben. Dann füllt man mit dest. Wasser auf 50 ml auf, gibt davon 5 ml in die mit 20 ml 1 n NH_4Cl-Lösung in 0,17—0,25 n Ammoniak beschickte Elektrolysierzelle und polarographiert. Nach der Aufnahme der Mn^{2+}-Stufe spült man die Platinanode in heißer Schwefelsäure (1:1) und dann in dest. Wasser ab, gibt zur Lösung 1—2 Tropfen genau 0,1 m $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung und polarographiert wieder. Aus der Zunahme der Stufenhöhe läßt sich der Mn-Gehalt leicht ermitteln. Die Genauigkeit der Methode entspricht der allgemeinen Genauigkeit der polarographischen Analyse. W. Böhm

Zur photocolorimetrischen Bestimmung kleiner Kupfergehalte in Legierungen verwenden A. L. Geršuns und Ju. V. Baškevič[2] 2,2′-Dichinolyl[3], mit dem Cu^{I}-Ionen bei p_H 4—7 einen Komplex bilden, der mit Isoamylalkohol extrahiert wird. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt 2%. — *Analysengang.* Für die *Bestimmung von Cu in Aluminium oder Zink* werden 0,2 g Metall in 4 ml konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Zur Entfernung von Stickoxyden wird aufgekocht, in einen 100 ml Meßkolben gefüllt, mit 4 ml 60%iger Weinsäurelösung und 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Man neutralisiert mit 30%iger Natronlauge auf p_H 5—6 (gegen Bromphenolblau) und füllt mit völlig kupferfreiem dest. Wasser auf. Bei der *Analyse von Silumin* löst man 0,1 g in einer Mischung aus 3 ml Salzsäure, 2 ml Salpetersäure und 30 Tropfen Flußsäure. Man dampft die Lösung langsam ein, befeuchtet den Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure, dampft wieder ein und wiederholt diese Operation noch zweimal. Dann löst man in 3 ml Salzsäure, verdünnt mit Wasser, füllt in einen Meßkolben und verfährt wie bei der Analyse von Aluminium. Bei der *Bestimmung in Magnesium* löst man 0,2 g Metall in 4 ml Salzsäure (1:1), gibt einige Tropfen Salpetersäure zu, kocht zur Entfernung von Stickoxyden auf, gibt 5 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung (keine Weinsäure) zu und füllt auf 100 ml auf. In allen Fällen entnimmt man aus dem Meßkolben 50 ml, versetzt mit 6 ml 0,02%iger Lösung von 2,2′-Dichinolyl in Isoamylalkohol und rührt die Mischung in einem Becherglas 10 min lang mit einem Rührwerk kräftig durch. Danach trennt man die Schichten; die farbige Schicht wird zentrifugiert und bei $\lambda = 545$ mμ (Grünfilter) gemessen. Die Standardlösungen werden entsprechend aus Elektrolytkupfer und $AlCl_3$- bzw. $Zn(NO_3)_2$-Lösung hergestellt. W. Böhm

Zur komplexometrischen Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen entfernen L. M. Budanova und R. S. Volodarskaja[4] Al und Zn mit Lauge,

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 791—793 (1957). (Russisch) Ukrain. Landw.-Akad.
[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 787—788 (1957) (Russisch). Gorki-Univ. Charkov.
[3] Hoste, J.: Anal. chim. Acta **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951/52).
[4] Zavodskaja Laborat. **23**, 797 (1957) (Russisch).

Cu, Ni, Mn und Fe mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Ist der Mg-Gehalt größer als 0,5%, Nickel nicht anwesend und der Mn-Gehalt kleiner als 0,5%, kann der Einfluß der Störelemente mit einem Puffergemisch beseitigt werden. — *Analysengang.* Die Einwaage von 1 g oder bei Mg-Gehalten über 3% von 0,5 g wird in 30 ml 20%iger Natronlauge zuerst in der Kälte, dann durch Erwärmen gelöst. Man gibt 200 ml heißes Wasser dazu und läßt den Niederschlag absetzen. Die warme Lösung wird durch ein mittelhartes Filter filtriert, der Niederschlag 5—6mal mit heißer, 2%iger Natronlauge gewaschen, anschließend mit 30 ml heißer Säure [300 ml Salzsäure (1:2) und 10 ml Salpetersäure (1:1)] vom Filter in ein Becherglas gespült und 2—3 min bis zur völligen Lösung gekocht. Man filtriert die Lösung durch ein Wattefilter in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht 5—6mal mit dest. Wasser nach, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge genau gegen Kongopapier, gibt zur Lösung je nach Gehalt und Zusammensetzung der Legierung 80 ml 5%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung oder 60 ml Boratpuffer (80 ml 0,05 m Boraxlösung und 20 ml 0,1 n NaOH-Lösung) und füllt auf. Abnahmen von 25 ml oder, bei Mg-Gehalten unter 0,5%, 100 ml werden mit 40—50 ml heißem Wasser verdünnt. Man versetzt mit 3 Tropfen Chromdunkelblaulösung als Indicator und 5—6 Tropfen Ammoniak und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau. Die Bestimmung dauert 60—90 min. W. Böhm

Zur Bestimmung kleiner Mengen Thallium, Kupfer, Blei und Cadmium in Indiummetall eignet sich nach J. Doležal[1] die Polarographie in einer Lösung, die 1 m bis 2 m an Äthylendiamin (en) und 1 m an Kaliumhydroxyd ist[2]. An der Quecksilbertropfelektrode bilden sich gut ausgebildete Stufen von Diffusionscharakter, deren Höhe den Konzentrationen linear proportional ist. Die Stufen aller vier Metalle sind gut von einander getrennt, so daß die Nebeneinanderbestimmung bei Gehalten über 0,1% Tl, 0,02% Cu, 0,07% Pb und 0,03% Cd in Indium möglich ist. (Die Halbstufenpotentiale in 2 m en- und 1 m KOH-Lösung sind: Pb^{2+}—0,79, Cu^{2+}—0,60, Cd^{2+}—0,98, Tl^{+}—0,48, In^{3+}—1,42 V, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Bei Indiumkonzentrationen von etwa 10^{-3} m bleiben die Lösungen klar, bei höheren Konzentrationen scheidet sich allmählich Indiumhydroxyd ab, das einen beträchtlichen Teil der Metallionen adsorbiert. Man verhindert die Niederschlagsbildung in Lösungen bis zu 5.10^{-2} m durch intensives Rühren nach dem en-Zusatz und Zufügen der Kalilauge erst nach dem Wiederklarwerden der Flüssigkeit. Größere Mengen Ag^{+} und Co^{3+} wirken störend. Ebenso stören Metalle, die Niederschläge bilden (Bi, Fe, Cr, Mn, Ti). — *Ausführung.* Man löst 250 mg Probe in 3—5 ml 30%iger Perchlorsäure unter schwachem Erwärmen und Zugabe von 2—4 Tropfen Salpetersäure, dampft auf 1—2 ml ein und füllt dann im 25 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Sollte sich die Lösung beim Auffüllen trüben, gibt man noch 1—2 ml 30%ige Perchlorsäure zu. 2,5 ml der erhaltenen Lösung versetzt man im 10 ml-Meßkolben mit 5 ml 4 m en-Lösung, bringt den Niederschlag durch intensives Rühren in Lösung, fügt dann 1,25 ml 8 m KOH-Lösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, leitet Stickstoff durch die Lösung und polarographiert von — 0,2 V an. Ausgewertet wird nach der Methode der Standardzusätze.

A. Kurtenacker

Zur spektrochemischen Bestimmung von Borspuren in Silicium beschreiben G. H. Morrison und R. L. Rupp[3] ein Verfahren, mit dem nach vorheriger An-

[1] Chem. Listy **51**, 1058—1060 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Siehe J. Doležal: Chem. Listy **50**, 54 (1956); vgl. diese Z. **154**, 277 (1957).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 892—895 (1957). Sylvania Electric Products, Inc., Flushing, N. Y. (USA).

reicherung Borgehalte von 0,001—1 ppm bestimmt werden können. Bei dem Aufschluß und der Anreicherung vermeiden die Verff. mit besonderer Sorgfalt das Einschleppen von Verunreinigungen. Sie benutzen ionenfreies Wasser (dest. Wasser wird über einen Amberlite-Austauscher MB-1 in Polyäthylensäulen nachgereinigt), und als Bezugselement benutzen sie Indium mit einer Reinheit von 99,999%. — *Arbeitsvorschrift.* Eine genau gewogene Siliciumprobe (~ 1 g) versetzt man in einer 300 ml-Platinschale mit 2,1 g Natriumhydroxyd und 20 ml ionenfreiem Wasser. Der Aufschluß wird durch gelindes Erwärmen auf einer Heizplatte eingeleitet und so geführt, daß keine Substanz verspritzt. Er erfordert bei feinkörnigen Proben etwa 45 min, bei größeren Stücken etwa 5 Std. Man überführt die Probenlösung in den oberen Teil der nebenstehend abgebildeten, aus Polyäthylen bestehenden Elektrolysenzelle (Abb. 1). Das Gesamtvolumen soll einschließlich Waschflüssigkeit etwa 60 ml betragen. In den unteren Teil der Zelle gibt man 0,6 g Natriumhydroxyd und 200 ml ionenfreies Wasser sowie eine Platinkathode, in den oberen Teil eine Platinanode. Den oberen Teil setzt man so ein, daß sich keine Luftblasen unterhalb der Kationenaustauschermembran befinden. Dann elektrolysiert man bei möglichst hoher Spannung so lange, bis der Zellenwiderstand nach anfänglichem Abfall wieder auf 400—500 Ohm angestiegen ist. Gasblasen an der Membran und Kieselsäureabscheidungen an der Anode werden zwischendurch entfernt. Der p_H-Wert im Anodenraum soll am Ende der Elektrolyse (~ 5 Std) 7—8 betragen. Man überführt den Anolyten quantitativ in eine 300 ml Platinschale, dampft bis zur Trockne ein, überführt den zerkleinerten Trockenrückstand in ein Zentrifugenglas aus Quarz und wäscht zweimal mit 2 ml ionenfreiem Wasser nach. Die gut umgerührte Suspension wird 5 min zentrifugiert und die überstehende klare Flüssigkeit mit einer Quarzpipette in einen gewogenen 50 ml-Platintiegel übergeführt. Man wäscht den Niederschlag noch viermal mit je 2 ml Wasser aus und zentrifugiert. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden bei 110° C zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach Abkühlung gewogen, dann in einem zweiten gewogenen Tiegel mit 10 mg „Internal-Standard"-Mischung sorgfältig vermischt. (19,5 mg Indium werden in azeotroper Salzsäure in einer Platinschale gelöst, mit 5 g spektralreinem Graphitpulver [150 mesh] zur Trockne gedampft und 3 Std lang gemischt.) Diese Mischung wird in einer vorgeglühten borfreien Graphitbecherelektrode als Anode unter Argon als Schutzgas in einem Dauerbogen von 21,5 A abgebrannt. Die Belichtungszeit beträgt 20 sec, der Elektrodenabstand 4 mm. Die Verff. benutzen einen mittleren Bausch & Lomb-Quarzspektrographen, dessen Spaltbreite 10 μ beträgt. Die Eichkurven werden mit Eichproben aufgestellt, die demselben Aufschluß- und Anreicherungsgang unterworfen worden sind. Gemessen wird das Intensitätsverhältnis der Borlinie 2497,7 Å zur Indiumlinie 2560,2 Å. An der Eichung wird eine Korrektur angebracht für den Borgehalt der bei der Anreicherung benutzten Chemikalien. Es wird angegeben, daß diese Spurenanalyse mit einer Reproduzierbarkeit von 26% relativ durchgeführt werden kann.

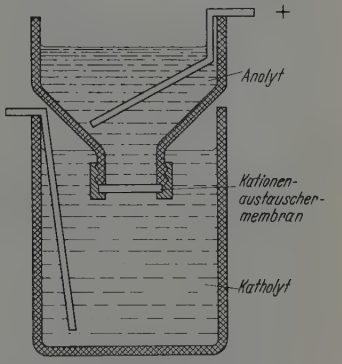

Abb. 1. Elektrolysenzelle nach MORRISON u. RUPP

F. ROSENDAHL

Für die polarographische Bestimmung von kleinen Mengen Barium in Blei trennen M. Shinagawa, T. Murata und S. Oishi[1] Blei (dessen Gehalt ebenfalls polarographisch ermittelt wird) elektrolytisch bei kontrolliertem Potential und konstantem Strom zu 99,7—99,9% ab. Die polarographische Aufnahme von Barium erfolgt in Calciumacetat als Grundelektrolyt. Die erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend, wenn man gelöstes CO_2, das bei — 1,7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode eine störende Welle gibt, entfernt. Nelly Konopik

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Antimon in Blei haben N. Matsuura und M. Kojima[2] Untersuchungen mit ^{124}Sb ausgeführt. Die Verff. stellen fest, daß sich die Antimonspuren an Mangandioxyd und an Wismutoxynitrat aus den sauren Lösungen der zu untersuchenden Bleilegierung quantitativ ausfällen lassen. Mehr als 95% des Antimons lassen sich aus 1—8 n salzsauren Lösungen mit Äther extrahieren, wenn das Antimon fünfwertig vorliegt und demnach $HSbCl_6$ vorhanden ist. Aus salz- und schwefelsauren Lösungen läßt sich der Antimon-Rhodamin-B-Komplex mit Benzol oder Äther extrahieren und kann dann nach der von Verff. ausgearbeiteten Methode zur photometrischen Bestimmung von Antimon dienen.

Nach einer weiteren Mitteilung von Y. Yoshino und M. Kojima[3] lassen sich Antimonspuren von Blei auch trennen, indem man die stark salzsaure Lösung mit einem stark basischen Ionenaustauscher behandelt, der das $SbCl_6^-$, nicht aber das Pb^{++} bindet. Die Lösung der Bleiprobe in verd. Salpetersäure muß vor der Aufgabe auf die Austauschersäule mit konz. Salzsäure erhitzt werden. Zinn(IV) kann aus der Austauschersäule mit 1 m Salpetersäure vor dem Antimon(V) eluiert werden. Das Antimon läßt sich aus der Säule mit 1 m Natronlauge entfernen. Das Verfahren dient zur Bestimmung von Mikrogrammengen Sb in hochgereinigtem Blei.

Klaus Brodersen

Mit der qualitativen und quantitativen Analyse von Titanlegierungen durch Chromatographie an Cellulosesäulen befassen sich A. M. Ghe und A. R. Fiorentini[4]. Verwendet werden zwei verschiedene Säulen. Die Säule *A* hat auf einer Länge von 25 cm einen Durchmesser von 0,5 cm; 18 cm davon sind mit Cellulose gefüllt. Sie endet in einer 10 cm langen, dünnen Spitze. Säule *B* ist bei 1 cm Durchmesser 30 cm lang, 22 cm davon mit Cellulose gefüllt; die Länge der Spitze beträgt 12 cm.— *Arbeitsvorschrift.* Die Lösung der Legierungsprobe (0,25 g) in 15 ml Schwefelsäure (1 + 7) läßt man über die Säule *A* fließen und eluiert mit einer Mischung aus 95 Teilen Acetylaceton und 5 Teilen Salpetersäure (D 1,4). Dabei gehen *Ti.Mo* und *Fe* ins Eluat, während *Mn*, *Cr* und *Al* in der Säule bleiben. — Das Eluat verdünnt man im Meßkolben mit dem Eluierungsmittel auf 15 ml und weist in 3 ml mit Rhodanid bei einem Überschuß von $SnCl_2$ das Molybdän nach, wobei Fe und Ti nicht stören.— 5 ml des Eluats versetzt man mit 0,2 ml Salzsäure (1:1) und 0,2 ml einer Mischung aus 15 ml konz. Schwefelsäure, 15 ml konz. Phosphorsäure und 70 ml Wasser, gibt die Lösung auf die Säule *B* und wäscht mit 7—8 ml Acetylaceton, wobei Eisen und Molybdän eluiert werden. Zum Eluat gibt man 0,2 ml Salzsäure (1:1), bringt es wieder auf die mit der Schwefel-Phosphorsäurelösung angefeuchtete Säule *B* und eluiert mit 8 ml Acetylaceton. Eisen bleibt in der Säule, es wird mit 10 ml Salzsäure (1 + 99) gelöst und mit KSCN nachgewiesen. — Auf die Säule *A* mit den Elementen Mn, Cr und Al gibt man 15 ml einer Mischung aus 95 Teilen Methyl-n-propylketon

[1] Jap. Analyst **6**, 91—94 (1957) [Japanisch] (nach engl. Zus.fass.ref.) Hiroshima Univ. (Japan).

[2] Jap. Analyst **6**, 155—160 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) College General Educ., Univ. Tokyo (Japan).

[3] Jap. Analyst **6**, 160—164 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.)

[4] Ann. Chimica **47**, 759—769 (1957). Univ. Bologna (Italien).

und 5 Teilen Salzsäure (D 1,19), womit Mangan eluiert wird, welches dann durch Oxydation zu Permanganat nachgewiesen werden kann. — Durch 20 ml Schwefelsäure (1 + 99) werden die Metalle Al und Cr aus der Säule eluiert; sie können nebeneinander nachgewiesen werden. — *Zur quantitativen Bestimmung* dieser Elemente schüttelt man das erste Eluat (Ti, Mo, Fe) mit 9 ml Schwefelsäure (1 + 4), 30 ml Äther, 5 ml 10% iger KSCN-Lösung und 30 ml $SnCl_2$-Lösung (250 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 200 ml konz. Salzsäure + 800 ml H_2O) und mißt 5 min nach Zugabe der $SnCl_2$-Lösung die Extinktion bei 525 mμ. 5—100 μg Mo können so bestimmt werden. — Fe wurde nicht ermittelt, da alle Chemikalien etwas eisenhaltig waren. — Mangan wird oxydiert, indem man 2 ml des Eluats mit 0,2 ml konz. Salpetersäure, 0,2 ml konz. Phosphorsäure, 0,1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 2 g Ammoniumperoxydisulfat 20 min auf 70—80° C erwärmt. Die Lichtabsorption wird für Mengen von 5—120 μg bei 530 mμ gemessen. — Durch Kochen von 2 ml des Eluats mit den Elementen Cr und Al mit 8 ml H_2O und einer Spatelspitze Na_2O_2 wird Cr^{III} zu Chromat oxydiert. Man verkocht das überschüssige Peroxyd, säuert nach 6—7 Std mit 0,2 ml 6 n Schwefelsäure an und gibt unter Rühren 2 ml Diphenylcarbazidlösung hinzu (1 ml 6 n Schwefelsäure + 1 ml 0,5% ige Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton). Die Extinktionsmessung erfolgt bei 644—700 mμ gegen Wasser als Vergleichslösung. 5—60 μg können bestimmt werden. — Um Al zu ermitteln, versetzt man 2 ml der Lösung mit 20 ml Pufferlösung (250 g Natriumacetat + 120 ml Eisessig in 500 ml) und 6 ml Reagenslösung (siehe unten), verdünnt im Meßzylinder auf 99 ml und mißt nach 18 min die Extinktion bei 530 mμ. 5 bis 140 μg können bestimmt werden. — Zur Darstellung der *Reagenslösung* gibt man zu 3 ml der Acetatpufferlösung 1 ml Gelatinelösung (1 g Gelatine in 10 ml H_2O + 10 ml 10% ige Lösung von Benzoesäure in Methanol + 10 ml H_2O, mit Methanol auf 100 ml verdünnt) und 2 ml Aluminonlösung (0,05 g Aluminon in 2 ml H_2O + 10 ml 10% ige Benzoesäure in Methanol in 50 ml). — Für alle Elemente müssen Eichkurven aufgestellt werden.

G. Denk

Ein Isotopenverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Chrom wurde von A. D. Kirshenbaum[1] entwickelt. Chrommetallpulver mit über 98% Cr wurde bei 600—700° C einer Sauerstoffatmosphäre mit bekanntem ^{18}O-Gehalt ausgesetzt. Eine Probe dieser Eichlegierung wurde dann im Vakuum mit sauerstofffreiem Graphit vermischt, 1 Std auf 1450° C erhitzt und das freigemachte Kohlenmonoxyd auf seinen ^{18}O-Gehalt mit dem Massenspektrometer untersucht[2]. Der Gesamtsauerstoffgehalt wurde durch die Gewichtszunahme bei der Oxydation bestimmt. Eine unbekannte Probe wird analysiert, indem eine gewogene Menge, mit einer gewogenen Menge Eichlegierung und sauerstofffreiem Graphit vermischt, 1 Std auf 1450 ± 50° C erhitzt wird. In dem entbundenen CO-Gas wird das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis bestimmt und daraus der Sauerstoffgehalt der zu analysierenden Probe errechnet. Als Beleganalysen führt der Verf. 4 Analysen verschiedener Chrommetalle und ein Chromoxyd an. Die Abweichungen vom wahren Sauerstoffgehalt betragen bei dieser Methode unter ± 1%. Im Vergleich mit den herkömmlichen Verfahren ist das als sehr gut zu bezeichnen, zumal die Bestimmung nur wenig Zeit erfordert. Die völlige Austreibung allen Sauerstoffs ist nicht erforderlich, es genügt ein kompletter statistischer Austausch, der innerhalb von 30 min vollkommen ist. J. Rasch

[1] Analyt. Chemistry **29**, 980—981 (1957). Temple Univ., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Die Apparatur und die Anwendung des Verfahrens zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer, Titan, Zirkonium und Eisen haben A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse, Analyt. Chemistry **26**, 1955 (1954); 126th Meeting ACS, New York, September 1954; Trans. Amer. Soc. Metals **45**, 758 (1953); A. D. Kirshenbaum, R. A. Mossman und A. V. Grosse, Trans. Amer. Soc. Metals **46**, 525 (1954) beschrieben. Vgl. diese Z. **148**, 377 (1955/56).

Eisen, Stahl. *Bei Untersuchungen über die Probenahme für die Gasanalyse von Eisen und Stahl* kommt S. KIMURA[1] zu dem Ergebnis, daß die Anwendung einer kleineren Gießform und Entnahme der Probe aus dem Zentrum eines Metallstabes am günstigsten ist.

W. E. CLARKE[2] gibt einen *Überblick über die wichtigsten Fortschritte bei der Analyse von Gußeisen und Gußmaterialien.* Erörtert werden verschiedene Möglichkeiten der *Probenahme zur Kohlenstoffbestimmung*, die Verwendung eines Hochfrequenzinduktionserhitzers zur *Kohlenstoffverbrennung*, chemische Schnellmethoden zur *Magnesiumbestimmung*, die Bestimmung der Spurenelemente *Antimon, Blei* und *Wismuth* sowie die maßanalytische *Aluminiumbestimmung in Kuppelschlacken und Gußeisen.*

Über die Anwendung von Cellulosesäulen zur systematischen Analyse von Spezialstählen berichten G. VENTURELLO und A. M. GHE[3]. Molybdän, Kobalt, Mangan, Vanadium, Nickel und Chrom werden an Cellulosepulver adsorbiert und anschließend mit verschiedenen Lösungsmitteln fraktioniert eluiert. Die Bestimmung der getrennten Elemente im Ablauf erfolgt mit Hilfe bekannter photometrischer Methoden. Die Abweichung von den theoretischen Werten beträgt bei Kobalt, Chrom und Nickel $\pm$ 0,05%, bei Mangan, Molybdän und Vanadium $\pm$ 0,02%. Eine qualitative Analyse kann durch visuelle Auswertung der einzelnen Zonen in der Säule erfolgen. — *Arbeitsweise.* 0,25 g Stahl werden nach dem Lösen in Salzsäure (1 : 1) mit 6 Tr. konz. Salpetersäure oxydiert, fast zur Trockne gedampft, mit Salzsäure (1 : 1) aufgenommen und in einem 5 ml-Meßkolben mit der gleichen Säure aufgefüllt. Zur Analyse werden 0,2 ml dieser Lösung mittels Mikrobürette auf eine vorbereitete Säule aufgegeben (Whatman-Cellulosepulver, aschefrei, wird 11,5 cm hoch in eine etwa 20 cm lange und 0,5 cm weite Glassäule eingefüllt und mit Acetylaceton durchfeuchtet). Man eluiert nacheinander mit den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln. Einzelheiten bezüglich der Technik beim Chromatographieren sowie die genauen Arbeitsvorschriften zur photometrischen Bestimmung der eluierten Metalle müssen dem Original entnommen werden.

Tabelle 1

Lösungsmittel	Auf der Säule verbleibende Metalle	Im Eluat befindliche Metalle
7 ml Acetylaceton	Co, Mn,V,Ni,Cr	Fe, Mo
7 ml Methyl-n-propylketon mit 5% konz. Salzsäure	V, Ni, Cr	Co, Mn
13 ml wie vor	Ni, Cr	V
Gemisch aus 8 ml Wasser und 2 ml Schwefelsäure (1 + 20)		Ni, Cr

H. GARSCHAGEN

J. E. PATERSON[4] beschreibt *die spektrographische Bestimmung von Blei in gebleitem Stahl.* — *Arbeitsweise.* 2 g des Untersuchungsmaterials werden in 20 ml

[1] Jap. Analyst **6**, 232—237 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yasugi Works, Hitachi Metal Industries, Ltd. (Japan).

[2] Metallurgia (Manchester) **56**, 47—52 (1957). Brit. Cast Iron Res. Assoc.

[3] Analyst **82**, 343—352 (1957). Univ. Bologna (Italien).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 526—527 (1957). Graham Res. Lab., Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

Salpetersäure (1:1) gelöst und nach dem Verfahren mit rotierender Scheibenelektrode untersucht. Zur Anregung dient eine Multisource-Entladung (ARL Modell 4700) mit 900 Volt, 15 μF, 440 μH, 25 Ω, Probe negativ; aufgenommen wird mit einem 2 m-Gitterspektrographen. Die quantitative Bleibestimmung im Konzentrationsbereich von 0,10—0,50% erfolgt an Hand von synthetisch hergestellten Testproben. Die Abweichung der an drei verschiedenen Tagen durchgeführten Analysen beträgt $\pm$ 5,9%. Wellenlängen der verwendeten Analysen- und Bezugslinien werden nicht angegeben. J. VAN CALKER

Zur direkten spektralphotometrischen Bestimmung von Zirkonium in Stählen benutzen R. B. HAHN und J. L. JOHNSON[1] die Lichtabsorption des Zirkonium-Chloranilsäurekomplexes in 1,5—2,5 m perchlorsaurer Lösung. Die Farbintensität wird je nach dem zu bestimmenden Zirkoniumgehalt bei 330 mμ (< 0,1% Zr) oder bei 525 mμ (> 0,1% Zr) gemessen. Eisen stört erheblich; es wird vor der Bestimmung elektrolytisch an einer Quecksilberkathode (Melaven-Zelle[2]) abgeschieden. Auch Niob (1 mg/100 ml), Wolframationen (0,5 mg/100 ml) und Fluoridionen (0,1 mg/100 ml) stören oberhalb der angegebenen Konzentrationen beträchtlich, während Sulfat-, Chlorid- und Titan(IV)-ionen bis zu Gehalten von 20 bzw. 500 bzw. 10 mg je 100 ml Lösung zulässig sind. — Das Beersche Gesetz ist für den Zirkonium-Chloranilsäurekomplex bei beiden angegebenen Wellenlängen nicht erfüllt. — *Arbeitsvorschrift. A. Zirkoniumgehalte über 0,1%.* Eine Stahlprobe von 0,2—0,5 g wird gegebenenfalls in der Wärme in 20 ml 6 m Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit 7 ml 72%iger Perchlorsäure versetzt, bis zum Auftreten dichter Perchlorsäurenebel eingeengt, dann auf etwa 20 ml verdünnt und 50 min lang unter lebhafter Rührung mit einem Strom von 0,5 A an einer Quecksilberkathode (Melaven-Zelle[2]) elektrolysiert. Danach überführt man die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 8 ml 0,1%ige wäßrige Chloranilsäurelösung und 5 ml 72%ige Perchlorsäure hinzu, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt die Extinktion bei 525 mμ in 5 cm-Küvetten. Die zugehörigen Zirkoniumgehalte entnimmt man einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. — *B. Zirkoniumgehalte unter 0,1%.* Man löst eine Stahlprobe von 1—5 g in 20—25 ml 6 m Salzsäure, engt nach Zusatz von 46 ml 72%iger Perchlorsäure bis zum Rauchen ein, überführt in einen 500 ml-Meßkolben und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Ein aliquoter Anteil von 25 ml wird, wie oben beschrieben, elektrolysiert, danach in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 72%iger Perchlorsäure und mit 13 ml 0,0002 m Chloranilsäurelösung (0,042 g/l) versetzt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und bis 330 mμ in 1 cm-Küvetten photometriert. — Bei vergleichenden Zirkoniumbestimmungen in verschiedenen *Chromnickel- und Kohlenstoffstählen* werden im großen und ganzen übereinstimmende Werte gefunden. H. HARTKAMP

Zur colorimetrischen Phosphorbestimmung in Stählen und Legierungen schlagen F. BURRIEL-MARTÍ, V. HERNANDO-FERNÁNDEZ und J. RODRÍGUEZ-SEÑAS[3] auf Grund eingehender Untersuchungen folgende *Arbeitsweise* vor, bei der Fe (190 mg) sowie Cr, W, Mo, V, Ni usw. in den in Stählen vorkommenden Mengen nicht stören: Man erhitzt 1 g Probe mit je 5 ml Salz-, Salpeter- und Perchlorsäure sowie 2 ml Schwefelsäure langsam, solange nitrose Gase entweichen. Dann steigert

[1] Analyt. Chemistry **29**, 902—903 (1957). Wayne State Univ., Detroit, Mich.

[2] MELAVEN, A. D.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 180 (1930); vgl diese Z. **83**, 131 (1931).

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B. **53**, 361—368 (1957). Dptm. Quím. Analít. C S I C Madrid (Spanien).

man die Temperatur und raucht 5 min die Perchlorsäure ab. Man läßt abkühlen und fügt 5 ml verdünnte Salzsäure (1:1) zu. Es wird noch 5 min abgedampft und nach dem Abkühlen die Operation wiederholt. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert und füllt auf 100 ml auf. Der unlösliche Rückstand ist phosphorfrei. 5 ml des Filtrates werden mit 5,5 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt. Man verdünnt mit Wasser auf 25 ml, schüttelt, fügt 8 ml 22%ige Natriumsulfitlösung zu, erwärmt 10 min auf dem Wasserbad auf 95° C, versetzt mit 0,4 ml Molybdänblaureagens (Zusammensetzung nicht angegeben), erwärmt wiederum 10 min auf dem Wasserbad und läßt dann zugedeckt abkühlen. Nach dem Auffüllen auf 50 ml mißt man die Extinktion unter Verwendung des Ilford-Rotfilters Nr. 608. Die Eichkurve wird mit Lösungen aufgestellt, die Phosphorgehalten von 0,008—0,055% P im Stahl entsprechen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. IRMGARD PEITZER

Zur Vanadiumbestimmung in Stahl, Ferrovanadin u. dgl. macht S. WAKAMATSU[1] von den Tatsachen Gebrauch, daß in Gegenwart von überschüssigem Fe^{2+} und Fe^{3+} das gesamte Vanadium in der vierwertigen Form vorhanden ist und daß auch keine Änderung in der Oxydationsstufe eintritt, wenn man mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bis zum Entweichen weißer Dämpfe abraucht. Bei Zusatz eines Überschusses an Ammoniumpersulfat wird nur Fe^{2+} oxydiert, Vanadium bleibt vierwertig. Man löst also die Stahlprobe mit Schwefelsäure-Phosphorsäure, oxydiert mit Ammoniumpersulfat und titriert mit Permanganatlösung. Die Bestimmung erfordert nur 10—20 min Zeit.

Eine gravimetrische Methode der Uran(VI)-bestimmung, die sich besonders zur Stahlanalyse eignet, geben H. N. RÂY und N. P. BHATTACHARAYYA[2] an. Man fällt aus verdünnt saurer Lösung mit Natriumhypophosphit und Ammoniumthiosulfat als grünliches Phosphat, gemischt mit Schwefel, filtriert, glüht bei 900° C und wägt als $UO_2P_2O_7$. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1% und besser. Störende Elemente, die in saurer Lösung unlösliche Sulfide bilden, entfernt man vorher mit Schwefelwasserstoff. Zirkonium und Titan entfernt man durch Zugabe von Natriumhypophosphit ohne Zusatz von Thiosulfat. — *Ausführung.* Etwa 50 ml der Uranlösung werden in einem 600 ml-Becherglas mit 150 ml Wasser, 8—10 ml konz. Salzsäure und nach dem Erwärmen mit 20 ml frisch bereiteter 20%iger, mit etwas Salzsäure angesäuerter Natriumhypophosphitlösung versetzt. (Etwa vorhandenes Titan oder Zirkonium fällt hier als weißer Niederschlag und wird abfiltriert.) Nach dem Erhitzen zum Sieden fügt man jetzt 20—25 ml 20%ige, filtrierte Ammoniumthiosulfatlösung zu, rührt 2 min kräftig, läßt in der Wärme stehen, fügt, wenn die Lösung noch grün ist, mehr Hypophosphit- und Thiosulfatlösung zu, rührt wiederum kräftig, filtriert, wäscht mit 1%iger warmer Salzsäure und anschließend mit heißem Wasser chlorfrei, trocknet, läßt bei Temperaturerhöhung den Schwefel abbrennen, glüht schließlich $^1/_2$ Std bei 900° C und wägt. — *Bestimmung im Stahl.* Man verdünnt die salzsaure Lösung von 1—2 g Stahl mit Wasser auf 200 ml bzw. so weit, daß die Lösung etwa 3% HCl enthält, fällt Cu, Mo usw. mit H_2S, filtriert, verkocht den Schwefelwasserstoff im Filtrat und oxydiert das Eisen mit einigen Tropfen Salpetersäure. Dann setzt man eine angesäuerte Lösung von 3—4 g Natriumhypophosphit zu und verfährt weiter wie beschrieben. KLAUS BRODERSEN

[1] Jap. Analyst **6**, 19—22 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Seiko Co. Ltd. (Japan).

[2] Analyst **82**, 164—166 (1957). Ind. Ordn. Dep., Ichapore, W. Bengal (Indien).